

# **Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie**

Herausgegeben  
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft  
unter der Redaktion von

**Dr. Carl W. Correns**

Professor an der Universität Rostock

**Zwanzigster Band**

**Zweiter Teil**

Mit 75 Abbildungen im Text

---

**Berlin W 35**

**Verlag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft e. V.**

Buchhändlerischer Vertrieb durch die Verlagsbuchhandlung Gustav Fischer in Jena

**1936**



---

Die Deutsche Mineralogische Gesellschaft (E. V.) sucht die Mineralogie, Kristallographie und Petrographie in Forschung und Lehre zu fördern, besonders auch die wissenschaftlichen Beziehungen ihrer Mitglieder zu pflegen. Alljährlich veranstaltet sie eine Versammlung mit Vorträgen, Berichten und Exkursionen; ferner gibt sie als eigenes Organ die Zeitschrift „Fortschritte der Mineralogie usw.“ heraus. Die älteren Bände stehen den Mitgliedern zu Vorzugspreisen zur Verfügung. Diese umfangreiche Veröffentlichung bringt hauptsächlich Darstellungen der Fortschritte, die auf verschiedenen Teilgebieten in der letzten Zeit gemacht worden sind, und wird den Mitgliedern unentgeltlich übersandt. Der Jahresbeitrag beträgt gegenwärtig 10 RM.

Der Vorstand besteht zur Zeit aus folgenden Herren:

Vorsitzender: Prof. Dr. **F. K. Drescher-Kaden**, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Göttingen

Schriftführer: Dozent Dr. **E. Tröger**, Mineralogisches Institut der Technischen Hochschule, Dresden-A. 24, Bismarckplatz

Schatzmeister: Dr. **R. Thost**, Berlin W 35, Koester Ufer 17.

Zahlungen sind zu richten an den Schatzmeister, oder

an die **Deutsche Mineralogische Gesellschaft**, Berlin W 35,  
**Postscheckkonto** Berlin NW 7, Nr. 112678, oder

**Bankkonto** Nr. 2227/52 bei der Dresdner Bank, Depositenkasse 52,  
Berlin W 9, Potsdamer Str. 20.

---

# Petrographie und Geochemie

## Neuere Arbeiten über Metamorphismus und seine Grenzgebiete

Von

O. H. Erdmannsdörffer

Mit 1 Abbildung im Text.

Die folgenden Zeilen enthalten die Besprechung einer Auswahl von Arbeiten, die zumeist allgemeine Probleme und Grenzgebiete des Metamorphismus nach der magmatischen Seite hin behandeln und diese in besonders charakteristischer Weise zur Darstellung bringen. Vollständigkeit ist daher nicht erstrebt, doch werden in der Zusammenstellung über das Schrifttum am Schluß der Abhandlung noch eine Anzahl von hier nicht näher erörterten Arbeiten angeführt, die z. T. über ähnliche Gebiete berichten. Die meisten größeren Arbeiten enthalten außerdem noch weitere Literaturangaben.

Die Versuche, die Gesamtheit der „Gesteine“ zu einem einheitlichen „System“ oder in einer „Klassifikation“ zusammenzufassen, gipfeln zur Zeit zumeist in dem Schema: eruptiv-sedimentär-metamorph, oder auch: anogen-epigen-katogen. Solche Zusammenfassungen leiden bei der unendlichen Mannigfaltigkeit der mineralbildenden Vorgänge naturgemäß an gewissen Einseitigkeiten und Unvollkommenheiten, die als logische Mängel empfunden werden können. G. FISCHER (1) hat den Versuch gemacht, hierin etwas Neues zu schaffen. Da nach seiner Auffassung keines der drei genannten Klassifikationsprinzipien logisch einheitlich ist, keines die Gesamtheit der durch gleichartige Vorgänge entstehenden Gesteine umfaßt, und umgekehrt gleichartige Vorgänge in verschiedenen jener Gruppen auftreten, stellt er eine Systematik nach vier getrennten Reihen auf, die im wesentlichen auf ihren Raumeigenschaften beruhen. Es sind dies: die geochemische, petrographische, petrologische und stratigraphische Reihe. Der Schnittpunkt dieser als Achsen eines Koordinatensystems gedachten Reihen ergibt jeweils den Gesteinsbegriff. Zwei von ihnen seien hier herausgegriffen:



A. Die petrographische Gliederung (= Mineralogische Teilraumgliederung). Einheiten sind die „Mineralischen Teilräume“ = Mineralien, Gesteinsbruchstücke, Ooide u. dgl., organogene Reste.

I. Summatgesteine: Der Gesamtraum entsteht summativ aus den einzelnen Teilräumen.

a) Sedimente, gravitativ bedingt.

1. Präzipitate; hierzu auch die im Magma „sedimentierten“ Frühausscheidungen.

2. Detritate.

b) Crescimente; Bildung durch wachsende Individuen, unabhängig von der Schwerkraft.

1. Organisch: Stromatolithe, Korallenriffe, Hochmoore.

2. Anorganisch: Mineralgänge, Pegmatite.

II. Mutatgesteine: Der Gesamtraum war als geologisches Gebilde mit anderem Gefüge schon vor den Teilräumen vorhanden, die durch Umbildung dieses älteren Gefüges entstanden.

a) Erstarrungsgesteine, durch Phasenübergang flüssig → fest: Eruptiva, Wassereis.

b) Allosome Gesteine, durch Mutation an festen Körpern.

1. Heteromorph: rein physikalische Umwandlung: Kalk → Marmor, Quarzsandstein → Quarzit, Firn → Gletschereis.

2. Paramorph: Ummineralisierung bei Erhaltung des Stoffbestands: Tonschiefer → Hornfels.

3. Pseudomorph: auch Stoffbestand verändert: Granit → Gneise, Böden.

B. Petrologische Gliederung = Faziesgliederung. Fazies bedeutet hier die Abbildung der Umwelt (Hüllraum, Bildungsraum) im Gestein und ist auf alle Räume und Gesteinsgruppen anzuwenden. Es werden unterschieden:

I. Energetische Bildungsräume:

Akrozone ( $t < 0^\circ$ ) } (im Jahresdurchschnitt)  
 Anozone ( $t > 0^\circ$ ) }

— — — Erdoberfläche — — —

Anchizone

Epizone

Mesozone

Katazone

Eklogitzone

Jede dieser Zonen zerfällt weiter in eine statische, temperaturkinetische und druckkinetische Fazies. Die Diagenese stellt keinen selbständigen Bildungsraum dar, sondern umfaßt lediglich diejenigen Vorgänge, die jeweils durch die Umwandlung primär metastabiler



Komplexe in stabile Formen innerhalb ihres Bildungsraumes als hysteretische Prozesse vor sich gehen, z. B.: Neuschnee → Altschnee → Firn; Markasit → Pyrit; Kristallisation von Gelen oder Gläsern; Rekristallisation ruptuell verformter Gesteine.

## II. Stoffliche Bildungsräume.

Zonen	Abbildung der stofflichen Bildungsräume in der Fazies	
Magmatische Zone	}	Gefüge durch Kristallisationsfolge,
Fluid-thermale Zone		
Lithozone	}	Blastische Kristallisation (Relikte),
Zementations- und		
Oxydationszone	Paragenesen,	
	Salzwasser	} marin, terrestrisch
Aquatische Zone:	Süßwasser	
Watt- und Strandgrenzzone	humid	
Aerische Zone	arid	
		Böden.

Diese Gliederung — die im einzelnen noch auszubauen wäre — enthält jedenfalls manchen beachtenswerten Gedanken<sup>1)</sup>. Sie leidet aber — wie jeder derartige schematisierende Versuch — daran, daß auch sie nicht frei ist von Inkonssequenzen, so daß Zusammengehöriges getrennt und natürliche Zusammenhänge nicht als solche erkennbar werden. Wir betrachten wohl mit Recht den Gesamttablauf eines magmatischen Geschehens als einen einheitlich gerichteten Vorgang, von den frühmagmatischen bis zu den tiefhydrothermalen Kristallisationsprodukten. Die erstgenannten, falls sie gravitativ ausgesondert werden, zu den „Sedimenten“ zu stellen, räumt einer untergeordneten Begleiterscheinung eben auf Grund des „Schemas“ eine zu große Bedeutung ein, und auch die Frage, wo im Verlauf eines solchen Ablaufes der Bereich des petrographischen vom rein mineralogischen zu scheiden wäre (z. B. bei der von FISCHER angeführten Frage nach der Stellung gewisser Perazidite) verliert ihre Bedeutung, wenn man sich darüber klar ist, daß auch die von FISCHER zu stark aus ihrer natürlichen Umgebung isolierten<sup>2)</sup> Eruptivgesteine nur ein Teil einer paragenetischen Reihe sind, an deren Enden jene extremen Formen stehen, die man aber im Interesse des Verständnisses für den Zusammenhang solcher Gesamtabläufe nicht durch künstliche Schranken voneinander trennen sollte. Es handelt sich hier doch in erster Linie um eine Darstellung „historischer“ Vorgänge, die sich einer regi-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch SANDER, diese Zeitschr. 18, 1934, S. 164.

<sup>2)</sup> Die in dem „System“ von den genannten „Sedimenten“ der Frühkristallisation ebenso getrennt werden wie die Pegmatit- und Hydrothermal-„crescimente“.

strierenden Einordnung in ein koordinatives Prinzip ganz naturgemäß widersetzen.

Dies gilt wie für das magmatische Geschehen entsprechend auch für die metamorphen Vorgänge, wenn auch hier das Prinzip der Faziesklassifikation ein besonders ausgedehntes Feld der Anwendung findet (s. w. u.).

Vom faziellen Gesichtspunkt aus behandelt K. H. SCHEUMANN (2) die Stellung der metamorphen Vorgänge im Gesamtablauf des mineralbildenden Zyklus in sehr anregender Weise und mit Beziehung auf den Gang des magmatischen Geschehens. Beide verlaufen in gewissem Sinne antagonistisch: Der magmatische Ablauf geht in der Richtung: Magma  $\rightarrow$  Endomagmatische Phase  $\rightarrow$  Pegmatitphase  $\rightarrow$  Hydrothermalphase. Ein magmatoteler Metamorphismus zeigt umgekehrt von oben nach unten die Stufen: Superkrustalgestein  $\rightarrow$  Epizone ( $= \pm$  Hydrothermalbereich)  $\rightarrow$  Mesozone ( $\pm$  Pegmatitbereich)  $\rightarrow$  Katazone ( $\pm$  endomagmatischer Bereich) und im Grenzfall  $\rightarrow$  Verflüssigung (magmatisches Stadium).

Die Grenzgebiete der Zonen liegen in gleicher Richtung betrachtet: bei 12,5—15 km Tiefe ( $t_{kr}H_2O$ ) Unterkante des Hydrothermalbereichs; bei 25—30 km ( $\alpha \gtrless \beta$  Quarz  $730^\circ$ — $800^\circ$  je nach dem  $t$ -gradienten) die Unterkante des Pegmatitbereichs; bei 60 km Tiefe endomagmatische Mineralkombinationen mit den durch den hohen Druck zu erwartenden Sonderwirkungen. In noch größerer Tiefe Übergang in Magma.

Der Gehalt am  $H_2O$  nimmt mit der Tiefe ab. Gesteine tieferer Sialzonen brauchen daher höhere Verflüssigungstemperaturen<sup>1)</sup> wie die Restlösungen älterer Magmen mit den in ihnen angereicherten flüchtigen Komponenten, die, als Ichor austretend, auch exopegmatisch Verflüssigung erleichtern und zu selektiver Hybridisierung und Anatexis führen können. Vorgänge dieser Art sind also keineswegs Kennzeichen für extreme Tiefen (vgl. auch S. 160).

Die Gesteine des katogenen Astes des Gesamtzyklus sind daher nach SCHEUMANN der eigentliche Normalfall der mineralparagenetischen Anpassung an Gleichgewichte. Grenzfälle sind einerseits ihre Zerstörung an der Erdoberfläche (epigen), andererseits der Übergang zum Magma.

Ein schönes Beispiel von auf- und absteigendem Metamorphismus zeigen nach TH. VOGT die Verhältnisse im Sulitjelmagebiet (3). Hier entwickeln sich in intrusiven Gabbromassen folgende Zonen metamorphen Abbaues:

<sup>1)</sup> Den Schmelzbereich von „trockenem“ Granit berechnet GORANSON (34) zu  $1050 \pm 50^\circ$ .



Gabbrofazies	Amphibolit-fazies	Epidotam- phibolit- fazies	Aktinolith- grünstein- fazies	Grünstein- fazies	Chlorit- Albitfazies
Quarz Albit Hyperst. Diopsid Anorthit — — —	Quarz Albit (Diopsid) Anorthit Hornblende — — —	Quarz Albit — — Hornblende Epidot —	Hornbl. Epidot, Aktinolith Hornbl. H <sub>2</sub> O → Chlorit, Epidot, Aktinolith	Quarz Albit — — — Epidot Chlorit	Quarz Albit — — — — Chlorit
	An (Hornblende) H <sub>2</sub> O → Epidot			Aktinolith, H <sub>2</sub> O → Chlorit, CaO	Epidot, H <sub>2</sub> O → Chlorit, CaO
	Oligoklas- Hornblende- Almandin- schiefer- fazies	Hornblende- Almandin- Epidot- schiefer- fazies	Almandin- Epidot- schiefer- fazies	Epidotbiotit- schiefer- fazies	Biotit- Muskovit- schiefer- fazies
	Quarz Albit Anorthit Hornblende Almandin — Biotit — —	Quarz Albit — Hornblende Almandin Epidot Biotit —	Quarz Albit — Almandin Epidot Biotit Muskovit —	Quarz Albit — — Epidot Biotit Muskovit —	Quarz Albit — — — Biotit Muskovit —
	Epidot → An. H <sub>2</sub> O		Kalkspat, Biotit, } Muskovit } → Hornbl. H <sub>2</sub> O	Biotit, Muskovit → Almandin, H <sub>2</sub> O	Muskovit, Chlorit → Biotit, H <sub>2</sub> O
				Muskovit, Kalkspat → Epidot, H <sub>2</sub> O	
					Quarz Albit — — — Biotit Muskovit Chlorit

(Olivin)gabbro → Hornblendegabbro → Epidotamphibolite  
 (Ol.) Diall. Hyp.      Hornbl.      Hornbl.      Hornbl.      Ep. + Klinoz.  
                                  An<sub>66</sub>                      An<sub>58</sub>      Klinozoisit                      (aus An)  
                                                                       An<sub>53-48</sub>                                      An<sub>30-11</sub>  
                                  → Grünsteine                                      → Chloritalbitfels  
                                  Aktinolith. Hornbl. → Chlorit.                                      Chlorit. Ab  
                                  ± Epidot. An<sub>11</sub>.

In den umgebenden Sedimenten treten dagegen folgende einen Aufbau aufweisende Zonen auf:

Chloritmuskovitschiefer	→	Biotitmuskovitschiefer
		(CaO in beiden, im Kalkspat).
(Chloritzone)		(Biotitzone).
Klinozoisitbiotitschiefer	}	Oligoklasalmandin-Glimmerschiefer
Almandinklinozoisitschiefer		± Klinozoisit, Hornblende
Hornbl. Almandin Klinoz.-Sch.		(auch Disthen und Staurolith)
(Almandinzone)		(Oligoklaszone).

Vogt nimmt für die Entwicklung dieser Reihen im wesentlichen wechselnde Temperatur bei ± gleichem Druck in Anspruch. Die Gabbroreihe hat ihren metamorphen Habitus durch Abkühlung bei sinkender  $t$ , die Sedimentreihe bei steigender  $t$  (z. T. auch durch spätere Diaphthorese) erhalten. Dementsprechend verlaufen die Mineralbildungsprozesse in beiden Reihen z. T. im entgegengesetzten Sinne; Abweichungen sind meist durch die verschiedene Zusammensetzung des Ausgangsmaterials bedingt (Aktinolith in den Gabbroderivaten, Almandin in den Sedimenten).

Einen mineralfaziellen Vergleich beider Reihen ergibt die Tabelle (S. 147), aus der auch die Reaktionen der für beide wesentlichen Mineralien hervorgehen, die in der Arbeit ausführlich dargelegt werden.

Die Umwandlung basischer Erstarrungsgesteine oder ihrer höher kristallinen Abkömmlinge unter epizonal-hydrothermalen Bedingungen ist schon früher mehrfach studiert worden. Eine neuere inhaltreiche Arbeit von O. WEG (4) umfaßt die Prasiniten des sächsischen „Zwischengebirges“. Das magmatogene Ausgangsmaterial ist vereinzelt in Relikten noch vorhanden, von denen es fraglich ist, ob sie abgeschirmte Teile eines massigen Gesteins oder Brocken in Tuffen darstellen, und die im wesentlichen in Amphibolitfazies vorliegen. Die fazielle Entwicklung, verglichen mit den Gliederungen von Vogt und ESKOLA (4a) gibt das folgende Schema (S. 149).

Es zeigen sich sowohl mit VOGT wie mit ESKOLA gute Übereinstimmungen, doch auch Abweichungen.

Interessant ist der Wechsel der Hornblendens in den verschiedenen Fazies. In den reliktschen Gesteinen ist eine hellbraune, vielleicht primäre in „körnigen“ Formen vorhanden. In den Übergangsamphi-



VOGT	ESKOLA	Fazies	Mineralbestand
Gabbro	Plag. Klinopyr. Ilm. Klinopyr. Ab. Ilm. + Leukoxen	Magmat. Relikte	Pyr. Plag. Biot. (H) Ilm.
Amphibolit	Hornbl. Plag. Ilm. + Leukoxen	Relikt. Amphibolite m. brauner Hornbl.	Pyr. Plag. Horn- bl. Titanit
		Amphibolit. Übergangs- glieder	(Pyr.) (Plag.) Ab. Hornbl. Tit.
Epidotamphibolit	Grüne Hornbl. Ab. Epid. Ilm. + Leuk.	Prasinite im eng. Sinne	(Qu.) Ab. Horn- bl. Epid. Tit.
	Aktin. Ab. Epid. Leu- koxen		
Aktinolithgrünstein		Chloritprasinite	An. Ab. Hornbl. Aktin. Biot. (Kalksp.) Chlor. Tit.
Grünstein	Ab. Ep. Chlorit Kalk- sp. Leukoxen		
		Grünschiefer	An. Ab. Kalksp. Chlorit Eisen- gl.
Albitchloritfels			
	Ab. Kalksp. Tit.		

boliten eine auffällig dunkelgrüne „Übergangshornblende“, die nach einer Überschlagsrechnung etwa 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ~ 12% Glaukophan und 10% Riebeckitmol. enthält. Die prasinitische Hornblende ist z. T. intensiv blaugrün und wahrscheinlich Na-reicher als die vorige, ohne aber Glaukophancharakter zu erreichen. Sie scheint nahe verwandt mit dem Barroisit ANGELS (5).

Die tektonische Durcharbeitung der Prasinite ist stark. Albitporphyroblasten erzeugen schwache Augentextur, scheinbare Injektionslagen sind Lösungsbahnen selektiv anatektisch mobilisierter Teile. Die Grünsteinfazies ist, im Gegensatz zu anderen Gebieten, vorherrschend als Durchtränkungsfolge am Schlusse der tektonischen Entwicklung zu betrachten und zeigt sich daher vorwiegend an Brekzien, Trümer u. dgl. gebunden.

In der metamorphen Zone von Wippra hat FISCHER (6) folgende Zonen festgestellt:

Ausgangsmaterial sind Diabase mit noch erhaltener Erstarrungsstruktur, Titanaugit, Plagioklas in  $\text{An}_6$  oder Saussurit umgewandelt, Ilmenit (+ Leukoxen) und einem neugebildeten, stark pleochroitischen Mineral, das nach H. W. QUITZOW (7) zum Pumpellyit gehört. Daran schließen sich prasinitische Gesteine, in denen z. T. die grüne Hornblende durch Aktinolith ersetzt wird. Darauf folgt nach außen hin

eine Grünschieferfazies mit Kalkspat + Quarz + Albit (Sericit) + Chlorit + Leukoxen. In Gängen  $\pm$  parallel der Schieferung treten mehrfache Folgen von Albit + Epidot, kataklastisch deformiert, auf, der letztere z. T. durch einen Leptochlorit pseudomorphosiert. Jüngere Querklüfte führen Albit + asbestartige blaugrüne Hornblende  $\pm$  Pennin, sie werden ihrerseits durch noch spätere Klüfte mit Kalkspat + Quarz, mit Eisenglanz und Leptochlorit durchsetzt.

ANGEL (8) gliedert die Prasinite des Großglocknergebietes in:  
 Amphibolprasinite (Barroisit, auch Reste älterer, grüner Hornblende + Epidot, (Pennin), Biotit, Epidot, Albit, Ilmenit + Titanit, Kalkspat, Quarz);  
 Amphibolchloritprasinite;  
 Chloritprasinite.

Daneben treten Prasinite mit Pseudomorphosen nach Granat sowie Muskovit-führende Prasinite auf. Das Ausgangsmaterial sind Amphibolite, der Umwandlungsvorgang in Prasinite, also ein diaphthoritischer. Auch Eklogite können nach diesem Autor prasinitisch überarbeitet werden (5). Vgl. hierzu auch SAHLSTEIN (9).

Im ganzen gehört diese Faziesgruppe zu den bestbekannten. Daß nicht völlige Übereinstimmung bei ihren Bearbeitern herrscht, liegt z. T. an der „Vorbehandlung“ des Materials, z. T. wohl auch an der Schwierigkeit der Feststellung, ob und wo wirkliche Gleichgewichte vorliegen, oder schließlich an den schwer kontrollierbaren Konzentrationsänderungen der Systeme durch Stoffzu- oder -abfuhr. So deutet ANGEL die durch die Mineralkombination: Saurer Plagioklas + Biotit + Epidot gekennzeichnete Floititfazies als eine durch Kalizufuhr modifizierte Abart der Prasinitisierung.

K. W. QURTZOW (10) beschreibt karnische, albitisierte, spilitische Diabasporphyrite aus Kalabrien, den Analysen nach zweifellos Kalkalkaligesteine, die lokal in Glaukophangesteine umgewandelt werden. Plagioklas wird ersetzt durch Albit + Lawsonit, Pumpellyit, Kalkspat, Pyroxen durch Glaukophan, auch tritt Ägirinaugit und Chloromelanit auf, die ebenfalls als metamorph gelten. Stoffliche Differenzen gegenüber dem angenommenen Ausgangsgestein, wie Abnahme von FeO und MgO, die Verschiebung des Verhältnisses  $K_2O:Na_2O$  von 1:8 nach 1:2 werden als Wegführung bzw. durch  $K_2O$ -Zufuhr gedeutet. Es geht der Ab-Gehalt ganz oder z. T. in Glaukophan oder in das Jadeit- und Ägirinmolekül, die ihrerseits auch Material zu einer späteren Bildung von Glaukophan liefern können.  $SiO_2$  wird als Quarz frei. Trotz dieser Eigentümlichkeiten wird die Umwandlung als rein epizonal betrachtet, was vielleicht einigem Zweifel begegnen wird.

Epizonal verformte Gesteine granitischer Zusammensetzung und ihre spätere progressive Umwandlung in Hornfelsfazies beschreibt



A. SCHÜLLER (11) aus dem Bereich des Fichtelgebirges (z. T. GÜMBELS „Phyllitgneise“).

Die regionale Bedeutung dieser Arbeit liegt nach dem ihr vorangestellten Vorwort von SCHEUMANN vor allem darin, daß diese fichtelgebirgischen Gneise nicht mit den tiefer gelegenen syntektonischen grauen Gneisen des Erzgebirges zu parallelisieren sind, sondern Produkte einer sehr flachen epizonalen Verformungsart darstellen, die aber lokal im Bereich des varistischen Granits durch aufbauende Metamorphose zu einer höher kristallinen Hornfelsfazies umgewandelt werden.

In der Goldkronacher Serie liegen Gesteine vor, von denen nicht immer sicher gesagt werden kann, ob sie aus granitisch oder porphyrisch gefügtem Ursprungsmaterial abzuleiten sind; Relikte deuten auf das Vorhandensein beider Ausgangsformen, auch Graphophyrstruktur ist bezeichnend. Einsprenglingsartige Körner von Feldspat oder Quarz können bei der Verformung beider Ausgangsmaterialien und auf verschiedenen Wegen entstehen: sie werden daher mit dem neutralen Ausdruck *Porphyrosterie* bezeichnet.

Im Bereich des Bernecker Grabens, der von der östlich anstoßenden Weißmainzone durch eine tektonisch wichtige Blattverschiebung getrennt ist, herrschen Orthoklas-Quarz-Sericitgneise. Die Feldspäte werden z. T. mechanisch parkettiert und durch Neukristallisation zu „randheilen Orthoklasen“ abgeschirmt, z. T. in der Streckungsrichtung bis zum Dreifachen aufgeweitet und durch stengeligen Dehnungsquarz verheilt. Sericitisierung findet vorwiegend auf stärkeren Bewegungsbahnen statt, Eisenerze in ihnen stammen von mitverarbeitetem Biotit. Starke Neubildung von Quarz führt zu Sericitquarziten. In sehr fein gebänderten Abarten tritt auch Albit auf. Extreme Formen führen zu Orthophylloniten. Z. T. liegen sicher verformte Porphyre vor, doch können aus solchen durch mylonitische Verquarzung auch granitähnliche Derivate entstehen.

Im Weißmaingebiet herrschen Albit-Sericit-Chlorit-Biotitgneise, eine tiefer epizonale Ausbildungsform als die Bernecker Gesteine. Der Orthoklas wird z. T. mikroklinisiert, Biotit, Zoisit, Kalkspat, Albit — z. T. in Augen — treten als Neubildungen auf. Feldspäte in granitogenem Material werden oft in charakteristischer Weise verquarzt. Von den verschiedenen unterschiedenen Typen sind die Augen- oder Riesengneise durch ihre Deformationserscheinungen besonders interessant, die bis zur Bildung buntgefärbter tonschiefer- oder hornfelsähnlich dichter Derivate führen können. Albitchloritvenite und Quarzfeldspat-„pegmatite“ deuten die starken stofflichen Verschiebungen bei diesen Vorgängen an.

Die besonders vom Fürstenstein her altbekannten Einschlüsse sedimentären Materials sind wohl als solche zu deuten, ihre heutige

Lage aber haben sie durch den alpinotypen Faltungsprozeß des Gesamtkomplexes erhalten.

Die mesozonale Hornfelsfazies dieser Gesteine tritt bei Marktredwitz und in der Wunsiedeler Bucht auf. Die Mylonitgneise von Wolfersreuth zeigen bei aller Deutlichkeit der Durchbewegung aufbauende Rekristallisation mit Zunahme der Korngröße, beginnender Hornfelsstruktur, besonders die Bildung von Biotit und Mikroklinporphyroblasten. In den Augengneisen vom Schießhaus Marktredwitz geht der Vorgang weiter: an Stelle der Sericitsträhnen treten solche von Biotit, Sillimanit, auch Andalusit und Muskovit, dieser oft in großen Porphyroblasten; Pflasterstruktur ist ausgeprägt, der Mosaikzerfall der Porphyrosteren leitet eine strukturelle Homogenisierung ein. In dem am stärksten verwandelten Gestein von Nussart steigern sich die Erscheinungen weiter, charakteristisch ist eine starke Entwicklung von Myrmekit.

Der Gehalt an Al-Silikat ist eine Folge der durch die epizonale Umwandlung verursachten Reaktion Feldspat  $\rightarrow$  Glimmer. Etwa vorhandener Chlorit könnte zur Bildung von Cordierit führen. Es können daher sowohl Sillimanit- wie Cordieritgneise magmatogener Herkunft sein. Umgekehrt entstehen, wie erwähnt, aus magmatogenem Material sedimentartige Produkte wie Sericitquarzite u. ä.: Vorgänge der metamorphen Differentiation spielen also eine große Rolle. Faziell gehören die Epigesteine zur prasinitischen, z. T. auch zur floititischen Gruppe, sie schließen sich nach „unten“ an die etwas stärker kristallinen Gesteine des Frankenberger Zwischengebirges an.

Die alpinotype Tektonik des Gesamtgebietes wird mit dem Darübergleiten der Müncheberger Masse in Zusammenhang gebracht. Verwerfungen allein reichen zur Erklärung nicht aus. Das Alter der primären Platzgewinnung der deformierten Magmatite ist nur nach oben hin als frühvaristisch fixiert.

Den entgegengesetzt gerichteten Ablauf: Hornfels  $\rightarrow$  Gneis beschreibt SCHEUMANN aus dem Erzgebirge (12). Magmatische und tektonische Akte des Varistikums sind zeitlich folgendermaßen miteinander verknüpft:

1. Magmatisch-vortektonische Phase: Diabas-Keratophyr-Förderung. Silur bis Oberdevon bzw. (?) Kulm.
2. Syntektonische Magmenbewegung: Einwanderung granitodioritischer Magmen in kinetometamorph geformte Antiklinalzonen mit perimagmatischer zonarer Metamorphose; Gneiskuppeln mit exopegmatitischer Injektionsmetamorphose der Umgebung unter starker Dispergierung der flüchtigen Komponenten des Magmas. Fehlen lokalisierter Pneumatolyse und von Lamprophyren.



3. Spättektonische Phase: Granite (durch Schollenaustausch) mit „normalen“ Kontakthöfen und pneumatolytischen Konzentrationen, eventuell mit extrusiven Äquivalenten und mit lamprophyrischer Schlußphase.

Im Bereich der zu 2 gestellten Erzgebirgsgneise werden seit langem die grauen und die roten Gneise unterschieden, die tektonisch miteinander verflochten sind (KOSSMAT). Hier hat sich nun herausgestellt, daß die roten Gneise einen Fremdkörper insofern bilden, als sie einem älteren, bei der varistischen Metamorphose passiv verformten Granit entstammen, während ihre Hüllschiefer einen eben solchen, ehemals „normalen“ Kontakthof darstellen. Relikte von Apliten, Pegmatiten, Turmalinaplitzen zeigen dies einerseits ebenso deutlich, wie Reste von Turmalinquarziten, vergneisten Cordierit- und Andalusithornfelsen, z. T. mit deutlichen Knoten- oder Garbenschieferrelikten. Kalksilikatfelse u. ä. Auch Lamprophyr- und Effusivabkömmlinge sind vorhanden.

Das Verhältnis dieser Komplexe zum grauen Gneis bedarf noch weiterer Klärung. Das höhere Alter der Gesteine ist dadurch gekennzeichnet, daß in den außerhalb der vergneisten Gebiete auftretenden vorvaristischen Konglomeraten (Silur, Oberdevon — Kulm) Gerölle von ihnen ohne metamorphe Prägung vorhanden sind.

Entgegen der früheren Auffassung, die die Bildung „kristalliner Schiefer“ einem Akt, der „Dynamometamorphose“ schlechthin zuschrieb (ROSENBUSCH), zeigt sich mehr und mehr, wie stark polymetamorph sehr viele Glieder dieser Gesteinsgruppen sind, beginnend mit solchen, die kinetomorph erstarrte Magmatite darstellen, bis zu den diaphthoritischen Vorgängen verschiedenster Art. Die Reihenfolge solcher Umwandlungsvorgänge festzustellen ist daher eine für das geologische Geschehen in oft weit ausgedehnten Komplexen wichtige, wenn auch sehr schwierig und bisweilen nur unvollkommen lösbare Aufgabe, da sehr häufig die späteren Verformungsakte frühere überarbeiten und mehr oder weniger unkenntlich machen. Die Gefügeanalyse, die Begriffe prä-, para-, postkristallin umfassen einen Teil dieses Gebietes. Auch hier liefert das sächsische Kristallin mannigfache und gut studierte Beispiele, von denen nur einige Typen nach SCHEUMANN (13) aufgeführt seien:

1. Gneisgranite und Granitgneise des Granulitgebirges entstehen als letzte von Bewegungen betroffene Intrusionen in dem schon fertig entwickelten Granulitkörper, den sie noch beeinflussen durch Arteritisierung, Nebulitbildung, mineralfazielle Angleichung (z. B. Granat  $\rightarrow$  Biotit); an geschützten Stellen erstarrt das Magma granitisch, nach Ende der Intrusion kann noch Mylonitisierung beide umformen. Danach kommen reine Granite.

2. Die „Elbtalagneise“ N Dresden sind in einer älteren Deformationsphase in Augengneise übergeführt, die unter Entwicklung höchst eigenartiger Muskovit„schlangen“ rekristallisiert sind, wahrscheinlich unter Einwirkung pegmatitischer Lösungen. Eine zweite Bewegungsphase zerstört die Erscheinungen wieder durch Mylonitisierung.

Wo man in der Lage ist, derartige Bewegungsvorgänge und ihre Interferenz mit intrusiven und metamorphen Vorgängen zeitlich-geologisch exakt zu fixieren, ergeben sich wichtige Schlußfolgerungen. Aus der Zahl derartiger Untersuchungen seien hier nur einige über das durch BECKES Arbeiten klassisch gewordene Altvatergebirge herausgegriffen (14, 15), die zugleich die erheblichen Schwierigkeiten der Deutung zeigen und damit die Verschiedenartigkeit der Auffassungen begreiflich machen.

Den Kern der Hochschar-Kepernik-Kuppel bildet ein Granitgneis, dessen Deutung durch die genannten Forscher folgende ist:

BECKE: Granitisch-körnig erstarrte Intrusionsmasse, deren Schieferung im unmittelbaren Anschluß an die Verfestigung und unter Umständen erfolgte, die von denen bei der Erstarrung nicht sehr verschieden waren.

KÖLBL: Stark mechanisch durchbewegter Granit: die Deformation wurde durch eine Kristalloblastese überholt, die die Folgen der mechanischen Verformung verwischte. Struktur kristalloblastisch. Intrusion vordevonisch, Deformation nachdevonisch unter mesozonalen Bedingungen, veranlaßt durch die Überföhrung durch die moldanubische Scholle. Postkumlisch lokal Verschuppung und Deformation epizonaler Art.

BEDERKE, 1925: Syntektonischer Granit. Intrusion und Metamorphose nachdevonisch.

1935: Ältere Granitintrusion, durch Diaphthorese in der bretonischen Phase überarbeitet, aber nebst den Diaphthoriten statisch rekristallisiert während oder nach der asturischen Phase.

#### Schieferhülle:

BECKE: Metamorphose verursacht durch den Kepernikgneis.

KÖLBL: Staurolith-Granatschiefer als typische Vertreter alpinotyper Dislokationsmetamorphose. Paragneise, an Bewegungshorizonten in Glimmerschiefer („destruktiv“) übergeführt. Keine „Kontaktgesteine“ des Kepernikgneises, wenn auch stoffliche Beeinflussung während der Metamorphose vorhanden zu sein scheint. Kein Übergang Glimmerschiefer  $\rightarrow$  Phyllit. Die kristallinen Schiefer älter als die devonischen Phyllite. Diese bilden einen Bewegungshorizont im großen. Porphyroblasten mit verlegtem si; außerdem noch eine postkristalline Deformation.



BEDERKE: Die „regionalmetamorphe“ Kristallisation der ursprünglich epizonalen Phyllite (Porphyroblasten von Biotit, Staurolith, Disthen, Andalusit, starke Imprägnation mit An-reichen Plagioklassen), ist der statisch verlaufende letzte gefügebildende Vorgang. (Doch werden auch Porphyroblasten mit verlegtem si angegeben, aber auf „posthume“ Bewegungen zurückgeführt.) Lokal granitische Injektionsmetamorphose, Tonerdepegmatite, Erzgänge. Die Ursache der genannten „Regionalmetamorphose“ (Kepernikgneis + Schieferhülle) wird in einer tiefliegenden Intrusivmasse im Kern des älteren Granitgneisgewölbes erblickt, ist also, zeitlich und genetisch selbständig, von der Dislokationsmetamorphose zu trennen und der Kontaktmetamorphose nahestehend.

Dieser Standpunkt BEDERKES soll in einer ausführlichen Arbeit noch näher belegt werden. Gegenüber seinen verallgemeinernden Schlußfolgerungen über ein ursächliches Verhältnis von Dislokations- und Regionalmetamorphose, sowie über das „Zentralgneisproblem“ überhaupt ist einstweilen wohl noch ein gewisser Vorbehalt am Platze.

Für die Beurteilung solcher Vorgänge, wie z. B. der im vorstehenden erwähnten Porphyroblastenbildung und ihrer Beziehungen zu Bewegungsvorgängen, wären exakte Kenntnisse über die Gleichgewichtsverhältnisse der „Stressmineralien“ von besonderer Wichtigkeit. Hier gibt A. HARKER in seinem inhaltsreichen Buch (16) neue Gedanken, die ESKOLA (17) erweitert.

HARKER definiert Stress- und Antistressmineralien. Sind  $p$  und  $t$  maßgebende Bedingungen, und ist Scherstress eine die Ausdehnung des Stabilitätsfeldes erweiternde Zusatzgröße, so entsteht ein Stressmineral: wirkt er im umgekehrten Sinne, bildet sich ein Antistressmineral. Extreme Fälle liegen vor für ein Antistressmineral, wenn das Feld auf Null reduziert wird, für ein Stressmineral, wenn die betreffende Verbindung überhaupt nur unter Stressverhältnissen ein Stabilitätsfeld besitzt.

Eine sehr erhebliche Schwierigkeit für die Deutung liegt darin, daß eine ganze Anzahl als Stressmineralien angesprochener Substanzen auch zweifellos ohne Stress als offenbar stabile Phasen entstehen, z. B. Staurolith in Quarzadern, Almandin, Anthophyllit, Disthen als Kluffüllung (z. T. in enger Verknüpfung mit Andalusit (18)), als „Zwischenphase“ auf Adern in einem Hornfels (19), in stressfreien Eklogiten. Andererseits liegen in Stressgesteinen sehr häufig Ungleichgewichte vor, die auf die Langsamkeit der Reaktionsverläufe bei den hier herrschenden niedrigen Temperaturen zurückzuführen sein werden. Auch die // und  $\perp$ s extrem verschiedene Wegsamkeit erschwert die Angleichung. Die Hauptwirkung des Stress ist nach ESKOLA's Auffassung eine wesentlich mechanisch bewirkte Erhöhung

der Reaktionsgeschwindigkeit und chemischen Aktivität. So können Reaktionen entstehen, die bei der herrschenden Temperatur ohne die Mitwirkung differentieller Durchbewegung überhaupt nicht möglich wären.

Aus einigen der vorhergehenden Beispiele wurden bereits Fälle stofflicher Verschiebungen bei den metamorphen Vorgängen erörtert. Man faßt sie zweckmäßig unter dem von F. L. STILLWELL (20) und P. ESKOLA (21) unabhängig voneinander aufgestellten Begriff der metamorphen Differentiation zusammen. ESKOLA gibt folgendes Schema der in Betracht kommenden Vorgänge:

1. Metamorphe Differentiation, entstanden durch:

- a) Wachsen von Kristallen oder Kristallaggregaten: Konkretionsprinzip (z. B. Bildung von Porphyroblasten, Konkretionen, „Fleckenbildung“, stärkere Herausarbeitung von „Varventextur“ durch Metamorphose: quarzhaltige Lagen werden quarzreicher, tonige angereichert an Al-mineralien. Gesamtwirkung im allgemeinen gering).
- b) Konzentration der schwerstlöslichen Substanz: Prinzip der Anreicherung der stabilen Komponente. (Neubildung aus Porenflüssigkeit, in der die Substanz extrem geringlöslich ist: z. B. Glimmer, Chlorit nach Andalusit, Staurolith, Cordierit durch Kalizufuhr aus der Umgebung; Bildung von Granat, Jadeititen. Auch Magnesiametasomatismus kann z. T. so gedeutet werden.)
- c) Lösung und Verteilung der leichtest löslichen Substanz oder von Kombinationen solcher: Lösungsprinzip. (Z. B. partielle Anatexis, in deren Gefolge Arterite, Venite, Mineralklüfte verschiedenster Art und in verschiedenen Temperaturbereichen, „sekundäre Magmen“.)

Die Rückstandsgesteine sind entsprechend an dem gelösten Material verarmt, aber an dem ungelösten angereichert, wodurch unter Umständen Reliktgesteine von sehr ungewöhnlicher Zusammensetzung entstehen können (Quarzite; an Almandin, Staurolith, Andalusit extrem reiche Glimmerschiefer; Anthophyllit-Cordieritgesteine).

2. Zu- oder Abfuhr von Substanz, Metasomatismus.

Vorgänge, die nach dem Lösungsprinzip bei höheren Temperaturen verlaufen, führen durch die partielle oder vollständige Anatexis an die Grenze: metamorph  $\rightarrow$  magmatisch, also zu einem Komplex von vielfach regional bedeutsamen Erscheinungen, für deren Erforschung insbesondere SEDERHOLM und HOLMQUIST die Grundlagen geschaffen haben.

Diese Grenze ist im wahren Sinne des Wortes eine fließende, die Produkte der Vorgänge systematisch oft schwer zu fassen, die Deutung und Namengebung daher vielfach schwankend. Die Reichweite des Begriffs der eigentlichen Metamorphose wird man mit TYRELL (22)



so weit erstrecken können, als die Identität des veränderten Gesteins nicht durch den Übergang in ein neues Magma vernichtet wird.

Granite können nach **ESKOLA** (23) entstehen:

1. Juvenil aus Restlösungen von sich differenzierendem gab-broiden Magma (vgl. hierfür vor allem **BOWEN**).
2. Palingen als Lösungsmassen der Tiefe (z. B. in Geosyn-klinalen) durch differentielle Anatexis solcher Gesteine, die granitische Stoffe im Verhältnis niedrigst schmelzender Mischungen enthalten, vielfach an Orogenvorgänge gebunden.

Die Unterscheidung solcher Differentiations- und Palingengesteine ist in manchen Fällen möglich. **ESKOLA** gruppiert die finnischen Granite folgendermaßen:

1. Die älteren archaischen Granite (z. B. Orijärvi): Synkinema-tische Intrusionen (Paralleltextur) am Beginn eines Orogens. Vollständige Differentiationsserien von vorherrschenden Grano-dioriten und Quarzdioriten bis zum Peridotit. Konkordante bis akkordante Kontakte mit geringer Assimilation des stark be-weglichen Nebengesteins. Erzführung und Skarnbildung: Differentiationsgranite.
2. Granulite von Lappland: Hyperkinematisch präkristalline Durcharbeitung. Differentiation aplitisch bis ultrabasisch.  $H_2O$ -arm (Granat), ohne Erz- oder Skarnbildung: Juveniles Magma mit palingenem Material.
3. Rapakiwi. Statisch kristallisiert in horizontalen, mäßig tiefen Räumen mit diskordanten Kontakten. Keine Differen-tiation in situ, schwache Skarn- und Erzbildung: Juvenil mit geringer Assimilation.
4. Hangögranit. Einförmig, reich an  $K_2O$ . Führt Granat, Cordierit, nebulitisierte ältere Gesteine, z. T. mit Sediment-relikten. Keine basischen Differentiate, keine Skarne und Erze. Oft diapiirisch in Achsen alter Gebirgsketten: Vorwiegend palingen.

Die Übergänge älterer Substrate zu dem palingenen Neuprodukt stellen einen großen Teil dessen dar, was mit dem Namen: „Migma-tite“ (**SEDERHOLM**) bezeichnet wird; ein Teil solcher oder ähnlicher Gebilde kann aber auch bei der Intrusion gewisser Granitmassen im Nebengestein entstehen. **C. E. WEGMANN** (24) gibt einen Überblick über das Gesamtgebiet der „Migmatisierung“, wobei freilich noch manches problematisch bleibt, und vielerlei Vorgänge mit- und neben-einander verlaufen können.

Außer Intrusion, Injektion im fluiden oder flüssigen Zustand und der im wörtlichen Sinne nur selten vorhandenen „Aufschmelzung“ spielen insbesondere metasomatische Prozesse eine wesentliche Rolle. Die Magmatisierung breitet sich in Gestalt einer „Migmatit-

front“ im Gestein aus wie ein „Ölfleck“. Die Front geht im wesentlichen unabhängig von dem Gesamtcharakter des Untergrundes durch diesen hindurch, dessen Texturen und Strukturen dabei reliktsch erhalten bleiben können; daneben treten auch Bewegungen des Substrats auf, die, teils unstetig, zur Bildung von Breschen („Agmatite“, SEDERHOLM) u. dgl., teils stetig zur Entwicklung von Fließfalten (in dem „makroplastischen“, nicht rein flüssigen Medium) führen. Ein Vorrückstadium geht dem optimalen vorher und kann durch ein Rückzugstadium abgelöst werden.

Für die Herkunft der zugeführten Stoffe reichen die dem Migmatitgebiete eingeschalteten Intrusiva allein quantitativ nicht aus. Ihre Quelle ist nicht sicher, liegt aber wohl in der Tiefe. Das Fehlen eines Volumzuwachses deutet auf gleichzeitige Stoffabfuhr.

Das Endergebnis ist ein „Granit“ (Granitisation, Migmatitgranit oder -gneis) mit bestimmten Sonderheiten struktureller, textueller, eventuell auch mineralogischer Art, der aber keineswegs eine „Aufschmelzmasse“ in dem bisweilen gebrauchten Sinne des Wortes darstellt.

Im Bereich des Kanadischen Schildes kommen für das schon mehrfach bearbeitete Killarneygebiet am Huronsee (vgl. die ältere Literatur bei JONES (25)), QUIRKE und COLLINS (26) zu einer Auffassung, mit der sich die WEGMANN'sche in sehr wesentlichen Punkten deckt.

Das huronische, aus einer mannigfachen Folge von Quarziten, Konglomeraten, Grauwacken, kieseligen Kalken aufgebaute System ist in steile, SW—NO streichende Syn- und Antiklinalen gelegt und „verschwindet“ nach SW an einer spießbeckig verlaufenden Grenze an einem mächtigen Granit-Gneiskomplex mit teils primärem, teils sekundärem Kontakt. Die Grenzzone wird begleitet von einem bis 2000 Fuß breiten Streifen von massigem Granit, der im NO einen normalen, „kalten“ Kontakt zeigt, und zahlreiche stark umgewandelte Einschlüsse von Hurongesteinen führt. Nach SO hin geht er allmählich in „Gneise“ über, in denen man vielfach noch deutlich Sedimentrelikte erkennt. Bis weit in das Innere des Gneises finden sich große Partien von umgewandelten Sedimenten, die sich stratigraphisch mit bestimmten Huronschichten parallelisieren lassen, und die genau die gleiche Tektonik wie der nicht vergneiste Komplex aufweisen. Der Umwandlungsvorgang ist also im wesentlichen statisch verlaufen („Ölfleck“) und beruht, da eigentliche Injektionsgesteine keine wesentliche Rolle spielen, auf einem metasomatischen Verdrängungsvorgang großen Stiles durch feldspatisierende Substanzen, über deren Herkunft allerdings auch hier keine eindeutige Auskunft gegeben werden kann.

Der Umwandlungsvorgang wird durch eine Reihe von Analysen bei JONES, QUIRKE u. COLLINS gekennzeichnet, die der Übergangszone zwischen Gneis und Lorrainquarzit (Sericitquarzschiefer mit 43%<sub>0</sub>

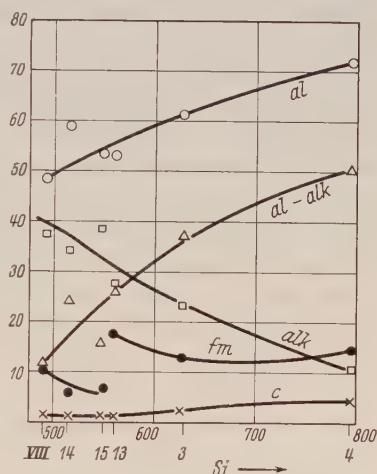


Sericit) entnommen sind. Der Quarzit geht in ein „Porphyr“-artiges Gestein über, dessen Grundmasse noch die Struktur und Textur von Quarzit hat: in ihr wachsen „Einsprenglinge“ von Quarz und Feldspat, diese z. T. deutlich auf Kosten des Sericits. Dies Zwischengestein geht durch Vermehrung der „Einsprenglinge“, mikrographischer Quarz-Feldspataggregate und Aufnahme von Biotit allmählich in den Gneis über. Auch hier liegt also keine „Aufschmelzung“ vor, die Paragenesen in den mitumgewandelten Kalken deuten auf niedere (höchstens mesozonale) Temperaturen. Der ganze Vorgang verlief im quasiplastischen Zustand, „flüssig“ waren dabei nur anatektische oft granatreiche „Pegmatite“, die untergeordnet als Injektionsmaterial auftreten können.

Dem metasomatischen Prozeß räumen demnach QUIRKE u. COLLINS eine sehr wesentliche Rolle von regionaler Bedeutung ein, während JONES dies ablehnte und auch aus seinen Gesteinsanalysen keine Beziehungen dieser Art ableiten konnte. Für ihn liegen rein magmatisch gebildete Komplexe vor.

Gleichwohl scheint mir aus den vorhandenen chemischen Daten die Annahme eines stofflichen Übergangs Quarzit → Porphyr gegeben zu sein. Die in dem nebenstehenden Diagramm mit den Nummern von JONES' Analysen zur Darstellung gebrachten Gesteine sind: 4 = Lorrainquarzit, 3 = desgl. „muskovitreich“, 13 und 14 Übergangsgesteine, 15 rotes „Porphyr“-gestein; VIII desgl. nach einer Analyse bei QUIRKE u. COLLINS. Die untersuchten Proben stammen aus dem gleichen Profil. Das Diagramm zeigt eine deutliche Kontinuität der Kurven und vor allem für al und alk eine ausgesprochene Annäherung in der Richtung Quarzit → „Porphyr“, die als Ausdruck für eine Alkalianreicherung gedeutet werden kann und in normal magmatischen Abläufen wohl kaum möglich wäre. Die Kurve al — alk gibt einen angenäherten Maßstab für das Verhältnis Muskovit: Feldspat.

P. ESKOLA, der auch das kanadische Gebiet aus eigener Anschauung kennt, gibt einen sehr aufschlußreichen Überblick über den gesamten Fragenkomplex (33) mit besonderer Berücksichtigung der partiellen (differentialen) Anatexis. Eine wichtige Unterlage bilden die Versuche von R. W. GÖRANSON (34, 35), aus denen das Verhalten von Granitmagma mit wechselndem Gehalt von  $H_2O$  bei verschiedenen Drucken und Temperaturen hervorgeht. Z. B. liefert ein



Granitmagma mit einem ursprünglichen Gehalt von 1%  $H_2O$  in etwa 10 km Tiefe bei der Kristallisation: 85% Granit ( $t = 1035 - 700^\circ$ ); die Restlösung enthält 6,5%  $H_2O$  und liefert 10% Aplit und Pegmatit ( $700 - 550^\circ$ ) und 5% Quarzgänge ( $< 500^\circ$ ). Bei geringen Drucken nimmt die Fähigkeit zur Bildung von Apliten und Pegmatiten ab. ESKOLA schließt auf eine relativ scharfe Grenze zwischen Pegmatit- und Gangquarzbildung.

Die in Migmatitgebieten so häufigen Venite (HOLMQUIST) und Arterite (SEDERHOLM) sind grundsätzlich verschieden: die Venite sind Produkte einer differentialen Anatexis auf kleinstem Raume, ihre Adern bestehen aus sekundärem granitischem in situ-„Magma“. Arterite sind dagegen richtige Injektionsgneise (Magma allochthon, juvenil oder palingen), die oft durch Übergänge auf ziemlich engem Raum in Quarzaderngneise übergehen. In den Veniten besteht nicht selten eine stoffliche Abhängigkeit vom Mineralbestand des Nebengesteins (Führung von Cordierit, Almandin usw.), der Feldspat ist bei kaliarmen Nebengesteinen saurer Plagioklas, andernfalls wird der Kaligehalt des Magmas in ihnen konzentriert. Arterite dagegen imprägnieren häufig ihr Nebengestein stark mit Kali (Mikroklin-„porphyroblasten“). Beide Arten von Vorgängen können besonders im tiefen Untergrund von Orogengebieten benachbart auftreten, und es können größere Massen von palingenem Magma ebenso angesammelt und verfrachtet werden wie von juvenilem, da die Zone mit intergranularer palingener Flüssigkeit (die „mushy zone“) über 23 km mächtig ist. Doch ist Magmentransport dieser Art nicht ausschließlich an orogene Krustenbewegungen gebunden (Diapire, WEGMANN).

In bezug auf Intrusion und Anatexis lassen sich von oben nach unten folgende Zonen unterscheiden, die natürlich nicht allzu schematisch aufzufassen sind:

1. Zonen ohne plutonische und pegmatitische Intrusionen, dagegen mit Absätzen hydrothormaler Restlösungen (magmatisch oder auch lateralsekretionär).
2. Zone der Intrusionen, Injektionen und der Kalimetasomatose, nach der Tiefe an Zahl und Größe zunehmend. Gesteine von  $\pm$  granitischer Zusammensetzung können granitisiert werden. Migmatite vorwiegend arteritisch durch Material aus größerer Tiefe. Noch wenig partielle Lösung.
3. Zone der differentialen Anatexis. Tonige Gesteine, Arkosen usw., saure Eruptiva führen intergranulare  $H_2O$ -reiche Silikatlösungen. Bewegungen oder Gravitation konzentrieren diese an Orten geringeren Widerstandes. Der Lösungsrückstand wird kaliärmer, Quarzite können  $SiO_2$ -, Tongesteine  $Al_2O_3$ -reicher werden. Bildung von Veniten. Juveniles Material der Tiefe kann das fortgeführte granitische Material ersetzen (arteritische und venitische Migmatite).



Ein Nachweis, daß Granite völlig geschmolzen und paligen geworden seien, ist bisher nicht erbracht worden (vgl. auch K. H. SCHEUMANN (2)).

Vorgänge anatektischer Art zieht auch H. EBERT zur Deutung gewisser Erscheinungen im Lausitzer Granitmassiv heran (27, 28). Ausgehend von den BOWEN'schen Anschauungen über Gleichgewichtseinstellung zwischen Magma und Fremdeinschlüssen bzw. Kontaktgestein sollten im Falle einer völligen Angleichung diese in Mineralparagenesen umgewandelt werden, wie sie das erstarrende Magma selbst liefert. Das ist beim „Hornfelskontakt“ nicht der Fall<sup>1)</sup>, d. h. Magma und Nebengestein reagieren nur unvollständig miteinander. Die „kalte“ Natur der Kontakte mag dafür Ursache sein.

Den Typus eines „Angleichungskontaktes“ stellen diejenigen Vorkommen dar, die durch „Granitisation“, Verfeldspatung u. dgl. des Nebengesteins die Einstellung eines Gleichgewichts in dem ange deuteten Sinne verwirklicht haben. EBERT glaubt die Ursache für die Verschiedenheit beider Kontakttypen mit der Tiefenlage der Vorgänge in Beziehung setzen zu sollen: Hornfelskontakt flach, Angleichungskontakt etwa der GRUBENMANN'schen Katazone entsprechend. Die paragenetischen Verhältnisse sprechen nicht durchweg in diesem Sinne. Injektion und Anatexis scheinen vielmehr bei relativ niederen Temperaturen zu verlaufen (vgl. hierzu auch die Auffassungen von P. ESKOLA in (29) und Th. BARTH (29 a)).

Die Möglichkeit einer Angleichung liegt wohl eher in der starken Durchtränkung des Nebengesteins mit dem ausgepreßten Ichor des Magmas: lokale Rührwirkung mag dazukommen, wie sie in den synkinematischen Intrusionen auftritt und ähnliche Ergebnisse zeitigt. In der Lausitz verläuft der Vorgang aber im wesentlichen statisch.

Im Lausitzer Massiv unterscheidet man bereits seit den älteren Aufnahmen der geologischen Landesanstalt „Lausitzer Biotitgranit (nach EBERT ein Biotitgranodiorit). „Zweiglimmergranit“, Zwischenstufen zwischen diesen beiden sowie eine an Schlieren und Einschlüssen besonders reiche Abart des letztgenannten. Die anstoßenden Grauwacken und Schiefer sind am Biotitgranit in Knotenschiefer und Hornfelse umgewandelt, und treten auch in Form von Schollen im Massivinnern auf.

Der Zweiglimmergranit, der von früheren Bearbeitern als eine durch Einschmelzung von Grauwackenmaterial veränderte Form des Biotitgranits aufgefaßt wurde, ist nun nach EBERT „das Endprodukt einer Granitisierung (Anatexis) sedimentärer Gesteine, also ein ganz extremes exogenes Kontaktgestein vom Angleichungstypus“. Dies

<sup>1)</sup> SCHEUMANN (2) betrachtet allerdings Hornfels und anstoßenden Granit als isofaziell.

zeigt sich am deutlichsten bei dem „einschlußreichen Zweiglimmergranit“, der ein granitisiertes Sediment ist, das lokal, wie Cordieritrelikte zeigen, sogar ein Hornfelsstadium durchlaufen haben kann („granitisierter Hornfels“). Er geht mehr und mehr in granitähnliche Gesteine über, die Paralleltextur besitzen: anatektisch gelöstes Quarz-Feldspatmaterial sammelt sich auf Bewegungsbahnen, die von Biotit säumen als ausgelaugtem Rückstandsmaterial begleitet werden, also keine „Injektionsadern“ darstellen<sup>1)</sup>. Weitere Anatexis führt zu einem immer granitischer werdenden „Hybridgranit“, eben dem Zweiglimmergranit mit maximalem Muskovitgehalt, der z. T. hydrothermal auf Kosten des Feldspates gebildet wird.

Eine Reihe von Erscheinungen deuten nach EBERT darauf hin, daß die Anatexis von demselben Magma ausging, aus dem auch der Biotitgranit kristallisierte, dessen Verfestigung aber der Granitisierungsphase zeitlich nachfolgte. Im ganzen wird eine zeitliche Parallelisierung von Lausitz und grauem Gneis des Erzgebirges für möglich gehalten.

Die Reaktion zwischen Magma und Sediment ist auch hier hauptsächlich durch die Zufuhr von Kalisilikat gekennzeichnet.

Die vorhandenen Analysenzahlen, nach Art des auf S. 159 gegebenen Diagramms zusammengestellt, geben ähnliche Verhältnisse wie dort, wenngleich durch die andersartige Zusammensetzung des Sediments modifiziert.

Einen sehr weitgehenden Gebrauch von der Hypothese der Aufschmelzung und Hybridisierung macht A. HOLMES' Schülerin D. L. REYNOLDS (30, 31) bei ihren Studien über ultrabasische und mit ihnen zusammenhängende Gesteine, ausgehend von dem postcaledonisch in silurische Schiefer und Grauwacken intrudierten Newrykomplex in den Mourne Mts. im nordöstlichen Irland.

Randlich umgibt den Komplex eine Kontaktzone von 1 mile Breite (Biotitcordierithornfelse mit untergeordneten Quarzangitplagioklashornfelsen), an die sich nach innen eine mehrfach unterbrochene bis 500 yards breite Zone von „Aufschmelzgesteinen“ ohne scharfe Abgrenzung anschließt. Diese Gesteine zeigen ein sehr unruhiges von Hornfels bis zu feinkörnig granitischem Material schwankendes Gepräge: „auf den ersten Blick scheint eine feinkörnige Grenzform vorzuliegen“. Bruchstücke von Augithornfels liegen regellos darin verteilt, ohne wesentlich angegriffen zu sein, werden aber von Adern des „Schmelzgesteins“

<sup>1)</sup> Die von A. SAUER beschriebenen und abgebildeten stark durchaderten „Furtwanger Gneise“ aus dem Schwarzwald (C. R. IX. Congr. geol. internat. Wien 1903, S. 598), deute ich schon seit langem in meinen Vorlesungen als partiell anatektisch mobilisierte Sedimente mit einer „Differenzierung“ von Gelöst und Ungelöst. Die von EBERT in (27) Tafel 12, Fig. 1 abgebildete Partie sollte übrigens nicht als „ptygmatisch“ gefaltet bezeichnet werden.



durchsetzt. Nach innen erfolgt ein allmählicher Übergang in Granodiorit, der den Hauptteil des Massivs einnimmt. Im Innern des Massivs tritt ein Komplex von Augitbiotitdiorit (Slievegarrontypus), Augitmonzonit (dieser z. T. auch am Rand des Massivs auftretend), Hypersthenmonzonit und schließlich eine wenig ausgedehnte Partie von Biotitpyroxenit sowie untergeordneter Peridotit auf. Die Erstarrungsreihenfolge verläuft, wie Einschlüsse, Durchtrümerungen, Auflösungserscheinungen u. dgl. zeigen, in der üblichen Reihenfolge vom ultrabasischen Gestein bis zum Granodiorit.

Die von der Verf. gegebene Deutung (auch für verwandte Vorkommen) ist diese: die ältesten Intrusiva sind die Biotitpyroxenite (+ Peridotite): hochtemperierte, leichtflüssige Magmen, nicht akkumulative Aggregate, sondern Endprodukte einer Differentiation, die sich zu Kaliperidotit verhalten wie Pegmatit zum Granit. Dies Magma dringt durch Aufsaugung („soaking“) in tonige Sedimente ein und gibt gleichzeitig alkalireiche Emanationen ab, die zu einer Feldspatisierung führen. Diese liefert Hybridgesteine, die je nach dem Ausgangsgestein verschiedene Gesteinsreihen bilden können, z. B.:

Biotitpyroxenite: Shonkinite — Monzonite — Hypersthenmonzonite — Syenite.

Hornblendit: Kentallenit — Appianitserie (Melanokrate Hornblendesyenite und -diorite) — Hornblendediorit — Hornblendegabbro — Na-syenite — Plagioklasite.

Beiden gemeinsam können sein: Biotitgabbro und -diorite, Granodiorite, Granite, Lamprophyre.

Der Vorgang der Hybridbildung soll in der Monzonitreihe so verlaufen, daß Sediment feldspatisiert und nachträglich Biotitpyroxenitmagma aufgesaugt wurde, so daß diese Gesteine z. T. aus Sediment, z. T. aus Eruptivmaterial aufgebaut werden, wodurch eigentümliche Strukturen (Seeconneltypus) entstehen. In anderen Fällen wird Biotitpyroxenit durch ein selbständig auftretendes Feldspatmagma hybridisiert und liefert z. B. Augitbiotitdiorite u. a. Hypersthenmonzonite und -diorite sollen ihrerseits durch Aufsaugung von Augitbiotitdiorit in toniges Sediment entstehen, Granodiorit durch Mischung von Biotitpyroxenit + Plagioklasmagma + Sediment vorwiegend in größerer Tiefe gebildet sein.

Die „Schmelzgesteine“ der Kontaktzone von Newry sind nicht durch die z. Z. mit ihnen in Berührung stehenden Granodiorite oder Augitmonzonite entstanden, sondern durch die vorher vorhandenen höher temperierten ultrabasischen Massen, die später teils durch Hybridisierung, teils durch stoping entfernt worden sind.

In der unter (31) genannten Arbeit überträgt die Verf. ihre Schlußfolgerungen auf eine ganze Reihe anderer Örtlichkeiten (Predazzo-Monzoni, Oslo, Roßland in Brit. Columbia, Highwood Mts. u. a.

in USA., Cortlandserie, eine Reihe schottischer Vorkommen) und findet überall Analogien, die sie zu einer Anwendung ihrer Hypothese auf diese, z. T. in sehr extremer Form, führen. So werden z. B. die Lamprophyre als Syntektika von Ultrabasiten mit Sedimenten aufgefaßt, worüber man in manchen Fällen diskutieren könnte. Die Aplite schlecht hin als „quarzreiche, nur z. T. gefeldspatete Sedimente“ zu deuten, deren „Hornfelstextur“ durch eine nur partielle Schmelzung entstanden wäre, scheint reichlich phantasievoll.

Daß durch Einwirkung heißer Magmen (Gabbro) leichter lösbare Gesteine paligen werden können, glaubt Ref. selbst an einem Beispiel dargetan zu haben (32). Den sehr weitgehenden Schlußfolgerungen der Verf. steht er gleichwohl mit erheblicher Skepsis gegenüber. Die grundlegende Annahme, daß im Newrygebiet die ultrabasischen Gesteine die ältest intrudierten seien, ist aus dem geologischen Kartenbild in keiner Weise abzulesen. Sie stehen nirgends mit dem Sedimentmantel, sondern nur mit den später verfestigten Intrusivgesteinen in Kontakt. Die „Schmelzzone“ kann daher nicht auf ihre Einwirkung zurückgeführt werden, wenngleich in ihr Mischungsprodukte von Sediment mit anderen Intrusiven vorliegen mögen. Die Intrusion eines gemischten Komplexes mit zeitlich differierenden Erstarrungsintervallen — vielleicht lokal mit geringen Altersunterschieden — gibt eine einfachere und sachgemäßere Deutung.

Hier scheint mir eine Mahnung am Platze, die W. CAMPBELL SMITH bei einer anderen Gelegenheit ausgesprochen hat <sup>1)</sup>: „Es ist zu hoffen, daß Petrographen, die über diese Probleme arbeiten, mit Vorsicht vorgehen werden, und nicht neue Ansichten über Reaktionen und Assimilation dadurch in Mißkredit bringen, daß sie für solche gesteinsbildenden Vorgänge mehr Dinge in Anspruch nehmen, als zur Zeit bewiesen werden können.“

## Literaturverzeichnis

1. FISCHER, G., Gedanken zur Gesteinssystematik. Jahrb. Preuß. Geol. Landesanst. für 1933, Bd. 54, S. 553. Berlin 1933.
2. SCHEUMANN, K. H., Über die Bedeutung der mineralfaziellen Analyse für die Auffassung der metamorphen Gesteine. Ber. Math.-Phys. Kl. Sächs. Ak. d. W. 1932, Bd. 82, S. 63.
3. VOGT, TH., Sulitelma Feltets Geologi og Petrografi. Norges geol. Undersök. 1927, Bd. 121 (mit englischer Zusammenfassung).
4. WEG, O., Die zwischengebirgische Prasinitsscholle bei Hainichen-Berbersdorf. Abh. Sächs. Geol. Landesamt 1931, Bd. 11.
- 4a. ESKOLA, P., Om Mineralfacies. Geol. Fören. Förhandl. 1929.

<sup>1)</sup> W. CAMPBELL SMITH, Quart. Journ. geol. Soc. London 1934, Bd. 90, S. 321.



5. ANGEL, FR., Gesteine vom südlichen Großvenediger. N. Jahrb. f. Min. 1929 A, Beil.-Bd. LIX, S. 223.
6. FISCHER, G., Die Gesteine der metamorphen Zone von Wippra mit besonderer Berücksichtigung der Grünschiefer. Abh. Preuß. Geol. Landesanst. 1929, N. F., Bd. 121.
7. QUITZOW, H. W., Pumpellyit, ein häufiges Hydrothermal- und Sekundärmineral in basischen Gesteinen. Zentralbl. f. Min. 1936 A, S. 39.
8. ANGEL, FR., Der Stüdlgrat (Großglockner). Verh. geol. Bundesanst. 1929, Bd. 23, S. 69.
9. SAHLSTEIN, TH. G., Petrographie der Eklogiteinschlüsse in den Gneisen des SW Liverpool-Landes in Ost-Grönland. Meddel. om Grönland. 1935, Bd. 95, Nr. 5.
10. QUITZOW, H. W., Diabasporphyrite und Glaukophangesteine in der Trias von Nordkalabrien. Nachrichten Ges. d. W. zu Göttingen. Math.-Phys. Kl. Gruppe IV 1935, Bd. 1, S. 83.
11. SCHÜLLER, A., Über epizonal verformte Magmatite des westlichen Fichtelgebirges, ihre genetische Ableitung und ihre Weiterbildung in Hornfelsfazies. Abh. Math.-Phys. Kl. Sächs. Ak. d. W. 1934, Bd. XLII, H. 3.
12. SCHEUMANN, K. H., Über die petrogenetische Ableitung des roten Erzgebirgs-gneises. Min. u. Petr. Mitt. 1932, Bd. 42, S. 413.
13. —, Über die Altersstellung sächsischer Gneisgranite und Granitgneise. Sitz.-Ber. u. Abh. naturwiss. Ges. Isis, Dresden, Jahrg. 1931, S. 118.
14. KÖLBL, L., Die alpine Tektonik des Altvatergebirges. Mitt. Geol. Ges. Wien 1929, Bd. 22, S. 1.
15. BEDERKE, E., Die Regionalmetamorphose im Altvatergebirge. Geol. Rundschau 1935, Bd. 26, S. 108.
16. HARKEB, A., Metamorphism. A Study of the Transformations of Rockmasses. London 1932.
17. ESKOLA, P., A Note on Diffusion and Reactions in Solids. C. R. Soc. géol. Finlande 1934, Nr. 8.
18. ERDMANNSDÖRFFER, O. H., Über Disthen-Andalusitparagenesen. Sitz.-Ber. Heidelberger Ak. d. W., Math.-Nat. Kl. 1928, Nr. 16.
19. TILLEY, C. E., The role of Kyanite in the „hornfelszone“ of the Carn Chuinne-aggranite (Ross-shire). Mineral. Mag. London 1935, Bd. 24, S. 92.
20. ESKOLA, P., The Term: „metamorphic differentiation“, first proposed by F. L. STILLWELL. Bull. Comm. geol. Finlande 1933, Nr. 103, S. 45.
21. —, On the principle of metasomatic differentiation. Bull. Comm. géol. Finlande 1932, Bd. 97, S. 68.
22. TYRELL, C. W., The Principles of Petrology. London 1926.
23. ESKOLA, P., On the origin of granitic Magmas. Min. u. Petr. Mitt. 1932, Bd. 42, S. 455.
24. WEGMANN, C. E., Zur Deutung der Migmatite. Geol. Rundschau 1928, Bd. 28, S. 305.
25. JONES, W. A., The petrography of the rocks in the vicinity of Killarney, Ontario. University of Toronto Studies, Geol. Ser. 1930, Bd. 29, S. 39.
26. QUIRKE, T. T. and COLLINS, W. H., The disappearance of the Huronian. Canada Dept. of Mines. Geol. Surv. Mem. 1930, Bd. 160.
27. EBERT, H., Hornfelsbildung und Anatexis im Lausitzer Massiv. Zeitschr. Deutsch. Geol. Ges. 1935, Bd. 87, S. 129.
28. —, in: Erläuterungen zur Geol. Karte von Sachsen 1:25 000 Blatt 66, Dresden 1934, 3. Aufl., S. 38.
29. ESKOLA, P., Eine Bemerkung zur Mineralfazies des Archaikums. Bull. Comm. géol. Finlande 1933, Bd. 103, S. 47.

- 29 a. BARTH, T., Zur Genesis der Pegmatite im Urgebirge. *Chemie der Erde* IV, 1928, S. 95.
  30. REYNOLDS, D. L., The eastern end of the Newry Igneous complex. *Quart. Journ.* 1934, Bd. 90, S. 585.
  31. —, The genetic significance of Biotit-Pyroxenite and Hornblendite. *Min. Petr. Mitt.* 1935, Bd. 46, S. 447.
  32. ERDMANNSDÖRFFER, O. H., Die Syenite des Radautaales im Harz als palingene Eruptiva. *Abh. Heidelberger Ak. d. W. Math.-Nat. Kl.*, Nr. 19. Heidelberg 1930.
  33. ESKOLA, P., On the differential anatexis of rocks. *Bull. Comm. géol. Finlande* 1933, Nr. 103, S. 12.
  34. GORANSON, R. W., The solubility of water in granite magmas. *Amer. Journ. Sci.* 1931, Bd. 23, S. 481.
  35. —, Some notes on the melting of granite. *Amer. Journ. Soc.* 1932, Bd. 23, S. 227.
- 
- ANDERSON, A. L., Contact phenomena associated with the Cassia batholithe. Idaho. *Journ. Geol.* 1934, Bd. 62, S. 376.
- BALTE, R., Inclusions a. foliation of the Karney Peakgranite, Black Hills, Dakota. *Journ. Geol.* 1931, Bd. 39, S. 736.
- BRAMMALL, A., Syntexis and differentiation. *Geol. Mag.* 1933, Bd. 70, S. 98.
- ESENWEIN, P., Die Eruptiv-Sediment- und Kontaktgesteine der Kerimata-Inseln. Dienst v. d. Mijnbouw in Nederl. Indie. *Wetensh. Med.*, Bd. 34. Batavia 1933.
- GILLULY, J., Replacement origin of the albite granite near Sparta, Oregon. *U. S. A. geol. Surv. Prof. Pap.* 175—C. 1933.
- HAWKES, L., On a partially fused Quartz-feldspar-rock and on glomero-granular texture. *Mineral. Mag.* 1929, Bd. 22, S. 163.
- KOLDERUP, N. H., Zur Kenntnis der Injektionsmetamorphose im westlichen Norwegen. Bergens Museums Årbok. 1935. *Naturvid. R.* Nr. 3.
- LUGEON, M., Sur l'origine du granite. *C. R.*, Bd. 190, S. 1096. Paris 1930.
- NICKOLDS, S. R., The production of normal rock types by contamination and their bearing on petrogenesis. *Geol. Mag.* 1934, Bd. 71, S. 31.
- , Contaminated granite of Bibelle Head. *Geol. Mag.* 1932, Bd. 69.
- , The Dhoon (Isle of Man) granite, a study of contamination. *Mineral. Mag.* 1931, Bd. 22, S. 494.
- , Some theoretical aspects of contamination in acid magmas. *Journ. geol.* 1933, Bd. 41, S. 561.
- OSBORNE, F. F., A schiste-granite transition zone in Ontario. *Journ. geol.* 1930, Bd. 38, S. 75.
- RITTMANN, A., Gesteine von Kellany und Missipa. *Geol. a. Pal. Results of Exploration in Ceram 1917—1919. I. Ser. Petrography* Nr. 2, S. 74, Amsterdam 1931.
- STARK, J. T., Migmatites of the Sawatah Range, Colorado. *Journ. geol.* 1935, Bd. 43, S. 1.
- SUGI, K., On the granitic rocks of Tsukubadistrict and their associated injections rocks. *Japan. Journ. Geol. a. Geogr.* 1930, Bd. 8, S. 29.
- THOMES, H. H. and SMITH, W. C., Xenoliths of igneous origin in the Trégastel-Ploumanag'hrgranite, Côtes du Nord, France. *Quart. Journ.* 1932, Bd. 88, S. 274.
- TURNER, F. J., The genesis of oligoclase in certain schists. *Geol. Mag.* 1933, Bd. 70, S. 529.
- WILLIAMS, G. I., A granite-schist Contact in Stewart Island, New Zealand. *Quart. Journ.* 1934, Bd. 90, S. 322.



- WISEMAN, I. D. H., The central and SW-Highland Epidiorites, a study in progressive metamorphism. Quart. Journ. 1934, Bd. 90, S. 354.
- WOLFF, F. v., Das Präkambrium Finnlands. Geol. Rundschau 1932, Bd. 23, S. 89.

Während des Druckes erschienen folgende Arbeiten, auf die im Text leider nicht mehr eingegangen werden konnte:

Geologische Rundschau **27**, Heft 1, 1936

- BACKLUND, H. G., Zur genetischen Deutung der Eklogite. S. 47.
- ESKOLA, P., Wie ist die Anordnung der äußeren Erdsphären nach der Dichte zustande gekommen? S. 61.
- WEGMANN, C. E., Geologische Merkmale der Unterkruste. S. 43.
- ACKERMANN, E., Das Problem der Mkushigneise am NW-rand der rhodesischen Mane. S. 81.

Chemie der Erde **X**, 1936

- DRESCHER-KADEN, F. K., Über Assimilationsvorgänge, Migmatitbildungen und ihre Bedeutung bei der Entstehung der Magmen, nebst einigen grundsätzlichen Erwägungen (vorläufiger Bericht).

# Kohlensäure und Kalziumkarbonat im Meere

Von

H. Wattenberg,

Kiel

Mit 7 Abbildungen im Text

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung. . . . .	168
I. Das chemische Verhalten von $\text{CO}_2$ und $\text{CaCO}_3$ im Seewasser. . . . .	169
a) Kohlensäure . . . . .	169
b) Kalziumkarbonat. . . . .	175
II. Die Kohlensäure im Meere . . . . .	178
a) Die $\text{CO}_2$ -Tension an der Oberfläche . . . . .	179
b) Die Kohlensäureverteilung im Tiefenwasser . . . . .	182
c) Die Kohlensäure am Meeresboden . . . . .	184
III. Das Kalziumkarbonat im Meere . . . . .	186
a) Auflösung von $\text{CaCO}_3$ am Meeresboden. . . . .	186
b) Zur biologischen Kalkausscheidung im Meere . . . . .	191
c) Anorganogene Kalkfällung im Meere . . . . .	192
Literaturverzeichnis . . . . .	192

## Einleitung

Unter den gesteinsbildenden Stoffen nimmt das Kalziumkarbonat eine Sonderstellung ein, da es im wesentlichen nicht mechanisch, sondern chemisch (bzw. biochemisch) abgelagert wird. Dieses Karbonat befindet sich auf dem Wege zur Ablagerung in wahrer ionaler Lösung, wobei als Lösungsmittel alle kohlensäurehaltigen Wässer der Erde, ganz überwiegend aber das Meerwasser wirken. Die Ablagerung von Kalziumkarbonat im Meere hat daher die Geologen seit jeher beschäftigt, besonders stark, seitdem die „Challenger“-Expedition die Vorherrschaft des Kalks am Tiefseeboden, d. h. auf dem größten Teil der Erdoberfläche festgestellt hatte, wie folgende Tabelle zeigt.

Durchschnittlicher Kalkgehalt der wichtigsten Tiefseesedimente  
(Nach den Ergebnissen der „Challenger“-Expedition)

Name des Sediments	‰ CaCO <sub>3</sub>	Bedeckte Fläche km <sup>2</sup>	Prozentuale Bedeckung	
			Erdober- fläche	Meeres- boden
Roter Tiefseeton	7	6 620 000	26,2	38,8
Globigerinenschlamm	65	128 000 000	25,2	37,4
Blauschlick	13	37 500 000	7,3	10,8
Diatomeenschlamm	23	28 200 000	5,5	8,2
Kalksande	86	6 600 000	1,3	1,9
Radiolarienschlamm	4	5 900 000	1,1	1,6

Mittlerer CaCO<sub>3</sub>-Gehalt der Tiefseesedimente: 32 %.

Der Vorgang der Kalkablagerung und der Umwandlung der Ablagerung in ein Sediment ist untrennbar verknüpft mit der Kohlensäure im Meerwasser, deren Verhalten die Meereschemiker jahrzehntelang vergeblich zu klären versucht haben. Die experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten waren tatsächlich groß und konnten erst im letzten Jahrzehnt überwunden werden. Die Grundlage für diesen entscheidenden Fortschritt wurde bereits durch die Einführung der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in die Meereskunde (PALITZSCH, 1912) und durch die Aufstellung einer neuen Theorie der starken Elektrolyte (BJERRUM, 1918) geschaffen.

Das Verhalten der Kohlensäure und des Kalziumkarbonats im Seewasser läßt sich mit Hilfe der Formelsprache der modernen physikalischen Chemie in wenigen Zeilen darstellen. Der Nichtchemiker wird jedoch — und mit Recht — bei einer solchen rein mathematischen Behandlung meist die Anschaulichkeit vermissen, die ihm in seinem eigenen Arbeitsgebiet selbstverständlich ist. Es soll daher im ersten Abschnitt eine etwas breitere, möglichst einfache Darstellung des CaCO<sub>3</sub>-Kohlensäuresystems im Seewasser gegeben werden. Sodann wird das Verhalten der Kohlensäure im Meere, d. h. ihre örtlichen und zeitlichen Konzentrationsveränderungen und deren Gründe diskutiert und schließlich die Frage behandelt werden, wo und weshalb im Meere eine Auflösung oder eine Ausfällung von Kalziumkarbonat, sei es rein chemisch, sei es biochemisch, vor sich geht.

## 1. Das chemische Verhalten von CO<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> im Seewasser

### a) Kohlensäure

Reines Wasser kann man durch kurzes Kochen vollständig von der gasförmig gelösten, freien Kohlensäure befreien. Auch aus einer kohlensäurehaltigen Natriumchloridlösung läßt sich die CO<sub>2</sub> auf diese Weise oder durch Durchleiten von CO<sub>2</sub>-freier Luft quantitativ austreiben. Nicht so beim Seewasser. Nach stundenlangem Luftdurchleiten ist immer noch CO<sub>2</sub> im Luftstrom nachzuweisen. Die physi-



kalisch gelöste Kohlensäure läßt sich also auf diesem Wege nicht bestimmen. Dieses Verhalten war der Hauptgrund, weshalb die Kohlensäure im Meere und ihre Bestimmung so lange Zeit den Meeresforschern größte Schwierigkeiten bereitete.

Man erkannte zwar bald, daß außer der physikalisch gelösten auch chemisch gebundene Kohlensäure im Seewasser vorhanden war, die beim Ansäuern mit Schwefelsäure frei wurde, und daß deren Menge die als Gas gelöste  $\text{CO}_2$  um ein vielfaches übertraf. Aber vergeblich bemühte man sich, einen Grund für die Tatsache zu finden, daß sich die physikalisch gelöste  $\text{CO}_2$  im Seewasser anders verhielt als in einer Kochsalzlösung.

Die Anwendung der klassischen Dissoziationstheorie durch K. BUCH (1917) und McCLENDON (1917) brachte dann die grundlegende Erkenntnis, daß gasförmige und gebundene Kohlensäure in Lösung nicht unabhängig voneinander sind, sondern miteinander nach bestimmten Gesetzen im Gleichgewicht stehen. Das Seewasser verhält sich wie eine Lösung von Natriumbikarbonat, die infolge Hydrolyse zum Teil in Karbonat und freie Kohlensäure zerfallen ist:

Bikarbonat + Wasser  $\rightleftharpoons$  Karbonat + freie Kohlensäure <sup>1)</sup>.



Man kann also durch dauernden Entzug von  $\text{CO}_2$  das gesamte Bikarbonat in Karbonat umwandeln. Da die Kohlensäurekonzentration mit steigendem Karbonatgehalt sehr schnell kleiner wird, so würde man allerdings sehr lange Zeit zu der Umwandlung benötigen. Es ist also prinzipiell unmöglich, die gelöste freie Kohlensäure durch Entfernen aus dem Wasser zu bestimmen. Man muß vielmehr ein Verfahren wählen, durch das das Gleichgewicht nicht gestört wird: Man schüttelt das Seewasser mit Luft, so daß sich Löslichkeitsgleichgewicht bezüglich  $\text{CO}_2$  zwischen Luft und Wasser einstellt, und mißt dann die in der Luft vorhandene  $\text{CO}_2$  auf gasanalytischem Wege (A. KROGH (1904)). Bei Anwendung einer genügenden Menge Wasser wird das Hydrolysegleichgewicht in der Lösung durch das Ausschütteln praktisch nicht gestört.

Die KROGHSche Methode zur Bestimmung der freien Kohlensäure ist jedoch umständlich und erfordert Wassermengen (ca.  $\frac{1}{2}$  Liter), die besonders aus der Tiefe oft nicht zugänglich sind. Es war daher seit Einführung der  $\text{pH}$ -Messung durch PALITZSCH das Bestreben der Meereschemiker, auf Grund der Dissoziationstheorie die freie Kohlensäure, sowie die Bikarbonate und Karbonate und damit die gebundene Kohlensäure aus der Wasserstoffionenkonzentration zu berechnen. Nach dem Massenwirkungsgesetz mußte das ohne Schwierigkeit in folgender Weise möglich sein.

<sup>1)</sup> Vgl. Anm. S. 171.

Die Dissoziationsgleichungen der Kohlensäure lauten, wenn die in eckige Klammern gesetzten Symbole die Konzentration in Mol/Liter bedeuten:

$$(1) \quad \frac{[H^+] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3]^{(1)}} = K_1$$

$$(2) \quad \frac{[H^+] \cdot [CO_3'']}{[HCO_3']} = K_2$$

Die Summe der Karbonat- und Bikarbonat-Ionen kann nun durch eine einfache Titration mit Salzsäure erfaßt werden. Diese Summe, die man als die an  $CO_2$  gebundene Basenmenge auffassen kann, wird seit TORNÖE „Alkalinität“ genannt, ein etwas irreführender Ausdruck, da er in der Physiologie auch für das  $p_H$ , die sog. „Reaktion“ gebraucht wird. Um jeden Zweifel auszuschließen, nennen wir diese Summe besser die „Titrationsalkalinität“ (A). Wir haben also als dritte Gleichung

$$(3) \quad 2[CO_3''] + [HCO_3'] = A.$$

In diesen drei Gleichungen sind, wenn die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure  $K_1$  und  $K_2$  bekannt sind, vier veränderliche vorhanden  $[H^+]$ ,  $[HCO_3']$ ,  $[CO_3'']$ ,  $[H_2CO_3]^{(1)}$ . Messen wir nun  $p_H$  ( $-\log [H^+]$ ) so können wir die drei Unbekannten berechnen, nach denen wir suchten.

Die Anwendung dieser einfachen Gleichungen ist aber erst möglich geworden, seitdem BJERRUMS Auffassung sich durchgesetzt hat, daß die starken Elektrolyten, also vor allem alle Salze in Lösung vollständig dissoziiert sind. Denn erst nach dieser Auffassung konnte man die Karbonate und Bikarbonate als identisch mit der Konzentration der Ionen  $HCO_3'$  bzw.  $CO_3''$  ansehen und daher in die Gleichungen (1), (2) und (3) einsetzen. Allerdings war noch der Einfluß der im Seewasser in großer Menge vorhandenen anderen Ionen zu berücksichtigen, wie nun gezeigt werden soll.

Die Ionen  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $SO_4^{--}$  usw. beteiligen sich zwar an dem Gleichgewicht der Kohlensäure nicht unmittelbar, sie beeinträchtigen aber durch ihre elektrische Ladung die ebenfalls elektrisch geladenen Ionen der Kohlensäure ( $H^+$ ,  $HCO_3'$ ,  $CO_3''$ ) gewissermaßen in ihrer Bewegungsfreiheit, d. h. in ihrer Beteiligung am Dissoziationsgleichgewicht. Diese Beeinflussung, die bei ein und derselben Konzentration, wie wir sie im ozeanischen Seewasser vor uns haben, natürlich konstant ist, hat zur Folge, daß wir nicht einfach die in reinem Wasser gemessenen Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  zur Berechnung der Gleichungen (1) und (2) verwenden können.

<sup>1)</sup>  $H_2CO_3$  bedeutet im folgenden immer die gesamte freie Kohlensäure, also die Summe  $H_2CO_3 + CO_2$ . Nach A. THIEL ist nur ein sehr kleiner Teil der im Wasser gelösten  $CO_2$  zu  $H_2CO_3$  hydratisiert (etwa 1%). Die eigentliche Kohlensäure ( $H_2CO_3$ ) ist daher eine ziemlich starke Säure. Da man aber die Dissoziation auf die Summe  $CO_2 + H_2CO_3$  bezieht, ist die „Kohlensäure“ des Sprachgebrauchs etwa 100 mal schwächer.

Daß dieser Einfluß der Neutralsalze zunächst nicht erkannt wurde, war einer der Gründe, weshalb auch die Anwendung der Dissoziations- theorie und des Massenwirkungsgesetzes vorerst noch keinen Erfolg brachte. Auch eine Übertragung der in 3,5 %iger Kochsalzlösung gemessenen Konstanten brachte keine volle Übereinstimmung zwischen Berechnung und Kontrollmessung, weil die im Seewasser vorhandenen zweiwertigen Ionen ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{SO}_4^{--}$ ) ein anderes elektrisches Feld haben, als die einwertigen Natrium- und Chlor-Ionen. Es war notwendig, die Dissoziationskonstanten im Seewasser selbst zu bestimmen. Dies ist auf Veranlassung des internationalen Rats für Meeresforschung durch K. Buch und Mitarbeiter (1932) geschehen.

Die Dissoziationskonstanten in reinem Wasser (genauer: bei un- endlicher Verdünnung) werden als „Aktivitätskonstanten“ mit  $K_1$  und  $K_2$  bezeichnet, die Konstanten in Salzlösungen werden „scheinbare“ oder „Konzentrationskonstanten“ ( $K_1'$  und  $K_2'$ ) genannt.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, wird die Kohlensäure in der ersten Stufe eine etwa 3mal stärkere Säure, in der zweiten Stufe sogar 30mal stärker als in reinem Wasser<sup>1)</sup>.

Numerische Werte der negativen Logarithmen der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten der Kohlensäure im Seewasser als Funktion von Salzgehalt und Temperatur.

Salz- gehalt	— log $K_1'$				— log $K_2'$			
	0°	10°	20°	30°	0°	10°	20°	30°
0	6,66	6,57	6,49	6,43	10,68	10,56	10,45	10,34
5‰	6,37	6,29	6,22	6,17	9,79	9,67	9,55	9,45
10‰	6,32	6,23	6,16	6,11	9,59	9,46	9,35	9,24
15‰	6,29	6,20	6,12	6,07	9,47	9,34	9,23	9,12
25‰	6,23	6,14	6,06	6,00	9,32	9,20	9,09	8,98
35‰	6,19	6,10	6,02	5,95	9,24	9,12	9,00	8,90

Die Berechnung der Konzentration der freien Kohlensäure (bzw. der Kohlensäuretennung), der Karbonat- und der Bikarbonat-Ionen aus dem im Seewasser gemessenen  $p_H$  und der Alkalinität ist nunmehr

<sup>1)</sup> Es hat sich als möglich und für manche Zwecke als praktisch erwiesen, den Einfluß der Elektrolyte auf die Dissoziation in Anteile auf die verschiedenen Ionen zu zerlegen. D. h. man multipliziert z. B. die  $\text{HCO}_3'$ -Konzentrationen mit einem Korrektionsfaktor  $f$  und ebenso die anderen am Gleichgewicht beteiligten Ionenkonzentrationen mit entsprechenden Faktoren, die so gewählt sind, daß die Aktivitätskonstante gilt, z. B.:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot f_1 \cdot [\text{HCO}_3'] \cdot f_2}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot f_3} = K_1.$$

Diese Korrektionsfaktoren nennt man „Aktivitätskoeffizienten“, weil durch Multiplikation mit ihnen die analytischen Konzentrationen in diejenigen Konzentrationen umgewandelt werden, die sich aktiv am Gleichgewicht beteiligen, die man daher „Aktivitäten“ nennt.



nur noch eine einfache Rechenoperation, die dadurch noch erheblich erleichtert wird, daß die Titrationsalkalinität mit genügender Genauigkeit als proportional dem Salzgehalt angesehen werden kann. Es gilt nämlich die Beziehung  $A = 0,068 \cdot S_{\text{‰}}$  bzw.  $0,123 \cdot Cl_{\text{‰}}$  Milliäquivalente<sup>1)</sup>.

Um die Berechnung für jeden Einzelfall zu ersparen, hat man für die häufiger vorkommenden Salzgehalte, Temperaturen und Wasserstoffionenkonzentrationen den Kohlensäuredruck und die Gesamtkohlensäure (gebundene + freie Kohlensäure) berechnet und in Tabellen und Diagrammen der Verwendung zugänglich gemacht. Ein kurzer Auszug für 35 ‰ S sei hier wiedergegeben:

pH	PCO <sub>2</sub> (in 10 <sup>-4</sup> atm)				Gesamt-CO <sub>2</sub> (10 <sup>-3</sup> Mol/L)			
	0°	10°	20°	30°	0°	10°	20°	30°
7,6	11,7	13,4	14,8	16,5	2,40	2,56	2,33	2,30
7,8	7,2	8,1	8,8	9,8	2,33	2,29	2,25	2,21
8,0	4,3	4,8	5,2	5,7	2,26	2,20	2,15	2,10
8,2	2,5	2,8	3,0	3,1	2,16	2,10	2,03	1,96
8,4	1,5	1,6	1,6	1,7	2,05	1,96	1,88	1,81

Besonders anschaulich werden die Beziehungen zwischen p<sub>H</sub> einerseits und der Konzentration an Bikarbonat, Karbonat und freier Kohlensäure andererseits durch ein Diagramm dargestellt, in dem die Bindungsarten der Gesamtkohlensäure als Funktion des p<sub>H</sub> aufgetragen ist (Abb. 1). Betrachtet man zunächst die für das Seewasser geltenden ausgezogenen Linien, so erkennt man, wie bei sehr niedrigem p<sub>H</sub> zunächst nur freie CO<sub>2</sub> zugegen ist, wie dann mit steigendem p<sub>H</sub> der Anteil des Bikarbonats steigt und bei p<sub>H</sub> = 7,5 das Maximum er-

<sup>1)</sup> Da das Seewasser bei 35 ‰ Salzgehalt 4,7 mg Bor pro Liter in Form von Borsäure enthält (9), wird bei der azidimetrischen Bestimmung der Alkalinität auch die an Borsäure gebundene Basenmenge mit erfaßt. Um die Alkalinität zur Berechnung der Kohlensäurefaktoren verwenden zu können, muß daher dieser Betrag abgezogen werden. Er hängt von der Temperatur und vom p<sub>H</sub> ab und ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die an Kohlensäure gebundene Basenmenge nennt man sinngemäß „Karbonatalkalinität“. Wie man sieht, nimmt die als Borat gebundene Basenmenge erst bei stark alkalischer Reaktion merkbare Beträge an.

Die an Kohlensäure und an Borsäure gebundene Basenmenge  
(Milliäqu. L) in Seewasser von 35 ‰ Salz.

pH		0°	10°	20°	30°
7,6	Karbonat-Alkalinität	2,38	2,37	2,37	2,36
	Borat-Alkalinität	0,02	0,03	0,03	0,04
8,0	Karbonat-Alkalinität	2,35	2,34	2,33	2,32
	Borat-Alkalinität	0,05	0,06	0,07	0,08
8,4	Karbonat-Alkalinität	2,29	2,27	2,25	2,24
	Borat-Alkalinität	0,11	0,13	0,15	0,16

reicht, d. h. eine Lösung resultiert, die beim Auflösen von reinem festen Bikarbonat entstehen würde, wobei gleiche Mengen freie  $\text{CO}_2$  und Karbonationen durch Hydrolyse entstehen. Aus den gestrichelten Kurven, die für reines Wasser gelten, ersieht man nun deutlich, wie sehr das Gleichgewicht durch die Neutralsalze im Seewasser nach der sauren Seite verschoben ist, weil die scheinbaren Dissoziationskonstanten größer werden. Bikarbonat, in reinem Wasser gelöst, würde ein  $p_H$  von etwa 8,2 (statt 7,5 in Seewasser) ergeben.

In der Figur ist der  $p_H$ -Bereich gekennzeichnet, der die normalerweise im Meere zu findenden Werte umfaßt. Man erkennt daraus, daß zufällig das Seewasser in ein Gebiet fällt, in dem alle drei Faktoren:  $\text{HCO}_3'$ ,  $\text{CO}_3''$  und freies  $\text{CO}_2$  meßbare Beträge besitzen.<sup>1)</sup>

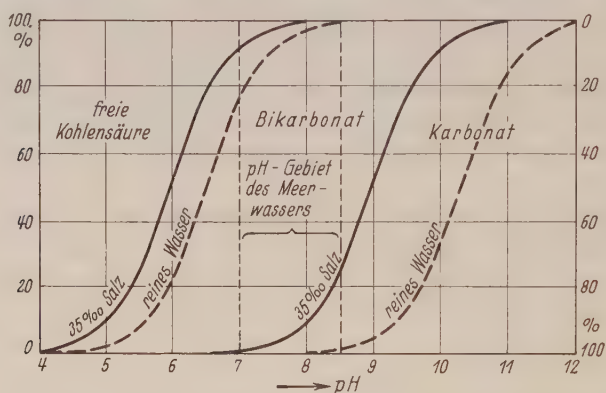


Abb. 1. Prozentuale Verteilung der drei Bindungsarten der Kohlensäure (freie  $\text{CO}_2$ , Bikarbonat, Karbonat) in reinem und in Seewasser in Abhängigkeit vom  $p_H$  (nach K. BUCH).

Bei Verwertung von  $p_H$ -Messungen aus großen ozeanischen Tiefen muß noch der hydrostatische Druck in Rechnung gesetzt werden, unter dem das Wasser in situ steht (7). Der Druck wirkt auf die Dissoziation der Kohlensäure genau wie die Neutralsalze verstärkend, d. h. die Konstanten der Kohlensäure wachsen in folgendem Maße:

Tiefe	0	2000	4000	6000	8000	10 000	Meter
$K_1'$ (Tiefe) = 1,0	1,26	1,58	2,00	2,45	3,02	$K_1'$	
$K_2'$ „ = 1,0	1,10	1,20	1,32	1,41	1,55	$K_2'$	

Eine Wassermasse, die von der Oberfläche in die Tiefe gebracht wird, wird daher saurer; umgekehrt zeigt eine Probe, die mit dem Wassers schöpfer heraufgeholt wird, infolge der Druckentlastung ein zu hohes  $p_H$ . Wie groß dieser Effekt ist, geht aus folgender Tabelle hervor.

<sup>1)</sup> Absichtlich ist die Hydrolyse von Karbonat in Hydroxyd und Bikarbonat nach der Gleichung  $\text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3' + \text{OH}'$  nicht berücksichtigt worden, da sie erst bei sehr alkalischen Lösungen mit  $p_H$  über 10, wie sie im Meere auch nicht annähernd erreicht werden, merkbare Beträge annimmt.

Änderung des pH mit der Tiefe infolge des Druckes bei  
unverändertem Kohlensäuregehalt

0 Meter	7,80	8,00	8,20
2 000 "	7,75	7,96	8,16
4 000 "	7,70	7,91	8,12
6 000 "	7,65	7,87	8,08
8 000 "	7,60	7,82	8,04
10 000 "	7,55	7,78	8,00

Dieser Druckeffekt spielt in allen denjenigen Fällen eine praktische Rolle, in denen die Wasserstoffionen wirksam sind (die gesamte  $\text{CO}_2$ -Menge kann dabei dieselbe bleiben, wie in unserem Beispiel). Der Druckeffekt wird sich also z. B. für das Leben der Tiefseeorganismen, vor allem aber für die Löslichkeit des Kalziumkarbonats am Meeresboden bemerkbar machen, wovon später ausführlicher die Rede sein wird.

### b) Kalziumkarbonat

Bekanntlich ist Kalziumkarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser um so leichter löslich, je mehr  $\text{CO}_2$  das Wasser enthält. Man pflegt dies damit zu begründen, daß sich Kalziumbikarbonat bilde, das leicht löslich sei. Das ist eine zwar gewohnte, aber genau genommen unzutreffende Vorstellung. Einmal sind ja in Lösung nur die Ionen vorhanden, also  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Aber selbst wenn man die Salzformeln nur symbolisch benutzt, so ist dazu im Falle des Kalziumkarbonats bzw. Bikarbonats besonders wenig Veranlassung, da das Kalziumbikarbonat unter normalen Bedingungen in festem Zustande gar nicht existenzfähig ist.

Man hat sich den Einfluß der Kohlensäure auf die Kalklöslichkeit vielmehr folgendermaßen vorzustellen: Zwischen dem festen  $\text{CaCO}_3$  und den in Lösung vorhandenen  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{CO}_3^{--}$ -Ionen besteht immer ein bestimmtes, durch das sog. Löslichkeitsprodukt

$$(4) \quad [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = K_{\text{CaCO}_3}$$

festgelegtes Gleichgewicht  $\text{CaCO}_3 (\text{fest}) \rightleftharpoons [\text{Ca}^{++}] + [\text{CO}_3^{--}]$ . Die nach der Gl. (1) von der Kohlensäure gelieferten Wasserstoffionen vereinigen sich nun weitgehend mit den entstandenen  $\text{CO}_3^{--}$ -Ionen zu  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen, weil die Bikarbonationen  $\text{HCO}_3^-$  nur äußerst wenig dissoziiert sind, wie man aus der Kleinheit der 2. Dissoziationskonstanten der Kohlensäure  $[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10}$  erkennen kann. Dadurch wird das  $\text{CaCO}_3$ -Gleichgewicht gestört und es muß sich solange  $\text{CaCO}_3$  auflösen, bis durch die Vergrößerung der Ca-Konzentration das Löslichkeitsprodukt wieder erreicht ist. In der schließlich sich ergebenden Lösung sind die Konzentrationen aller am Gleichgewicht beteiligten Ionen ( $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ) durch die 3 Gleichungen (1), (2) und (4) festgelegt.



Wir wollen nunmehr der Reihe nach die Faktoren verfolgen, die für die Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  im Meere maßgebend sind, nachdem wir mit der Konzentration der freien Kohlensäure den ersten und wichtigsten besprochen haben.

Der zweite Faktor ist die Konzentration an Ca-Ionen, die nicht aus dem gelösten  $\text{CaCO}_3$ , sondern z. B. aus gelöstem  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{CaCl}_2$  stammen können. Auch im Seewasser sind solche Ca-Ionen vorhanden, d. h. mehr Ca-Ionen, als der gebundenen Kohlensäure zugeordnet werden können. Diese Ca-Ionen drängen nach dem Massenwirkungsgesetz die Löslichkeit zurück.

Der dritte Faktor ist der Gesamtsalzgehalt. Dieser hat 2 Wirkungen:

1. Wie wir vorher sahen, erhöht er die Dissoziation der Kohlensäure. Es stehen daher bei gleichem Gehalt an freier  $\text{CO}_2$  im Seewasser mehr H-Ionen zur Verfügung zum Abfangen der  $\text{CO}_3$ -Ionen als im Süßwasser. Ebenso wie auf die Kohlensäure wirkt der Neutral-salzgehalt auch unmittelbar auf das Löslichkeitsgleichgewicht des Kalziumkarbonats, weil aus den gleichen Gründen wie bei der Kohlensäure das Löslichkeitsprodukt  $\text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3^{--} = K_3'$  vergrößert wird. Das Löslichkeitsprodukt des  $\text{CaCO}_3$  wird in Seewasser etwa auf das Hundertfache erhöht (vgl. Tabelle).

Löslichkeitsprodukt  $[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}]$  in Seewasser bei  $20^\circ$

Salzgehalt:	0	5	10	25	35 ‰	
$K'_{\text{CaCO}_3}$ :	0,5	8,5	22	48	62	$10^{-8}$ .

2. Der Salzgehalt vermindert die Löslichkeit des Kohlendioxyds und damit auch die des Kalziumkarbonats, sofern man von gleichem Kohlensäuredruck in der Gasphase ausgeht. Praktisch wird dieser Effekt also identisch mit dem ersten Faktor, der die Wirkung der im Wasser gelösten Kohlensäure betraf.

Der vierte Faktor ist die Temperatur, welche wiederum verschiedene voneinander zu unterscheidende Wirkungen hat:

1. Mit steigender Temperatur steigt die Dissoziation der Kohlensäure, und zwar in der zweiten Stufe stärker als in der ersten (s. Tab. S. 172). Bei steigender Temperatur werden daher durch Vergrößerung von  $K_1$  mehr H- und  $\text{HCO}_3$ -Ionen geliefert, aber durch die gleichzeitige stärkere Vergrößerung von  $K_2$  wird das Gleichgewicht trotzdem zuungunsten von  $\text{HCO}_3'$  d. h. zugunsten von  $\text{CO}_3^{--}$  verschoben. Im Endergebnis wirkt — bei gleichem Kohlensäuregehalt — Temperaturerhöhung daher erniedrigend auf die Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$ .

2. Das Löslichkeitsprodukt von  $\text{CaCO}_3$  wird im Gegensatz zu dem der meisten Salze mit steigender Temperatur kleiner (41):

Temperatur:	$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	
$K'_{\text{CaCO}_3}$ (35 ‰ S):	8,3	7,4	6,2	4,4	$10^{-7}$ .

3. Die Löslichkeit der gasförmigen Kohlensäure fällt sehr stark mit steigender Temperatur (etwa auf die Hälfte bei Erhöhung von  $0^\circ$  auf  $20^\circ$ ). Dieser Effekt ist daher bei weitem der wichtigste hinsichtlich des Einflusses auf die  $\text{CaCO}_3$ -Löslichkeit, wieder aber nur dann, wenn man die Lösung in Berührung mit einer Gasphase bestimmten  $\text{CO}_2$ -Drucks hat. Diese Wirkung der Temperatur ist daher wieder unter den ersten Faktor zu zählen, der die Abhängigkeit von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration betraf.

Der fünfte Faktor ist der Druck. Auch hier muß, was häufig nicht geschieht, streng unterschieden werden zwischen Lösungen, die mit einer  $\text{CO}_2$ -haltigen Atmosphäre in Berührung stehen, und abgeschlossenen Wassermassen, wie wir sie in der Tiefe des Weltmeeres vor uns haben.

1. Durch Druck wird bekanntlich die Löslichkeit aller Gase erhöht. Dieser Einfluß wäre also in unserem Falle identisch mit einer Vergrößerung der Kohlensäurekonzentration in der Lösung (1. Faktor). Praktisch kommt diese Art Druckeffekt im Meere kaum zur Auswirkung. Es ist zwar denkbar, daß das Seewasser am Meeresboden mit gasförmiger (oder bei großen Tiefen flüssiger) Kohlensäure juvenilen Ursprungs in Berührung kommt und daß sich dann sehr große Mengen im Wasser lösen. Aber wenigstens im Atlantischen Ozean scheint dieser Fall nicht vorzukommen, denn bei dem im Verhältnis zur Mischung der Wassermassen engen Stationsnetz der Meteorexpedition hätte sich eine solche Quelle durch abnorm niedriges  $p_{\text{H}}$  bemerkbar machen müssen.

2. Durch Druck wird aber, wie schon erwähnt, auch die Dissoziation der Kohlensäure und damit die Lösungsfähigkeit des Wassers für Kalziumkarbonat — bei konstant bleibendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt! — erhöht (38). Dieser Effekt spielt in den großen ozeanischen Tiefen am Meeresboden offenbar eine merkliche, vielleicht sogar ausschlaggebende Rolle. Wie sich das Löslichkeitsprodukt des  $\text{CaCO}_3$  gegenüber Drucksteigerungen verhält, ist unbekannt. Zwar können wir in Analogie zu anderen Salzen annehmen, daß der Druckeinfluß nicht bedeutend ist, doch bedürfen die Löslichkeitsverhältnisse des  $\text{CaCO}_3$  unter hohen Drucken noch sehr der experimentellen Bearbeitung.

Zusammenfassend können wir die genannten Faktoren in zwei Gruppen einteilen:

1. löslichkeitserhöhend wirken: Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, des Gesamtsalzgehalts, des hydrostatischen Drucks.

2. löslichkeitserniedrigend wirken: Temperatursteigerung, Erhöhung der Kalziumkonzentration.

In der folgenden Tabelle sind die Löslichkeiten von Kalziumkarbonat in Seewasser und in destilliertem Wasser für die häufig vor-

kommenden Temperatur- und  $\text{CO}_2$ -Druck-Bereiche einander gegenübergestellt.

Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  (mg/Liter) in Seewasser und in reinem Wasser als Funktion des  $\text{CO}_2$ -Druckes

$\text{P}_{\text{CO}_2}$ :	Seewasser (35 ‰ S.)					Reines Wasser				
	1	2	3	5	10	1	2	3	5	10
0°	60	75	80	100	135	65	82	94	112	142
10°	45	60	65	78	105	50	63	73	86	110
20°	35	45	50	60	83	40	50	58	69	87
30°	25	35	35	45	60	32	41	47	56	71

Im Seewasser kommen zu den auch im Süßwasser wirkenden Faktoren ( $\text{CO}_2$ -Druck, Temperatur) noch hinzu: der Salzgehalt, der Gehalt an  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen und die verminderte Löslichkeit des Kohlendioxys (und in der Tiefe der hydrostatische Druck).

Wie man sieht, kompensieren sich diese Kräfte nahezu, denn die Löslichkeit des Kalziumkarbonats im Seewasser ist nicht so sehr verschieden von der in reinem Wasser. Diese Kompensierung wird noch deutlicher, wenn man einen der im Seewasser wirkenden Faktoren, z. B. den  $\text{Ca}^{++}$ -Gehalt, fortfallen läßt: Zu diesem Zweck sind im folgenden die  $\text{CaCO}_3$ -Löslichkeiten in reinem Wasser, Kochsalz-, Natriumsulfatlösung und in Seewasser einander gegenübergestellt:

$\text{CaCO}_3$ -Löslichkeit bei 25° und  $3 \cdot 10^{-4}$  Atm.  $\text{CO}_2$ -Druck

Reines Wasser:	52 mg/Liter
3,5 ‰ NaCl:	134 "
3,5 ‰ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :	200 "
3,5 ‰ Seewasser:	43 "

Die stark löslichkeitserhöhende Wirkung der Neutralsalze kann in Kochsalz- und der Natriumsulfatlösung voll zur Geltung kommen, wird aber im Seewasser durch die löslichkeitserniedrigende Wirkung der überschüssigen  $\text{Ca}$ -Ionen mehr als aufgehoben.

Die große Unsicherheit, die bis in die letzten Jahre hinsichtlich der Löslichkeit des Kalziumkarbonats im Seewasser trotz zahlreicher Arbeiten geherrscht hat, ist zum großen Teil darauf zurückzuführen, daß die Faktoren, die die Löslichkeit bestimmen, nicht klar auseinandergehalten oder das jeweils nur einige von ihnen berücksichtigt wurden.

## II. Die Kohlensäure im Meere

Unsere Kenntnis von der Verteilung und den zeitlichen Veränderungen der Kohlensäure (genauer: der unlösbar miteinander verkuppelten  $\text{CO}_2$ -Faktoren: freie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3'$ ,  $\text{CO}_3''$  und  $\text{pH}$ ) stammt fast ganz erst aus neuester Zeit. Denn die einfache kolorimetrische  $\text{pH}$ -Messung



nach SÖRENSEN und PALITZSCH (1912) erlaubte zwar schon serienmäßige  $p_H$ -Bestimmungen, aber erst die im Vorhergehenden skizzierte physikalisch-chemische Durcharbeitung des Kohlensäuresystems gestattete die Auswertung der  $p_H$ -Messung zur Berechnung der übrigen Kohlensäurefaktoren (8) (1932).

Vorher war man auf die direkte Bestimmung des  $CO_2$ -Druckes mit Hilfe des zwar eleganten, aber doch viel Zeit und Wasser benötigenden gasanalytischen Verfahrens von A. KROGH (s. S. 170) angewiesen<sup>1)</sup>. Doch hat KROGH das große Verdienst, auf die geochemische Bedeutung der Kohlensäure im Meere in grundlegenden Betrachtungen hingewiesen zu haben.

### a) Die $CO_2$ -Tension an der Meeresoberfläche

Für die Geochemie der Kohlensäure sind die Phasengrenzflächen des Meeres: Wasser/Luft und Wasser/Meeresboden besonders wichtig, da an diesen Flächen ein Austausch von Kohlensäure mit der Atmosphäre bzw. mit der Lithosphäre stattfindet. Die Kohlensäure ist der einzige Stoff, der an diesen beiden Grenzflächen im Austausch steht, und zwar in einem Austausch, der durch klare und reversible physikalisch-chemische Gleichgewichte bestimmt ist<sup>2)</sup>. Ob sich im Einzelfalle das Gleichgewicht auch wirklich ganz einstellt, ist keine chemische, sondern eine hydrographische Angelegenheit, eine Geschwindigkeitsfrage. So wird es z. B. bei starker Temperaturerhöhung der Meeresoberfläche einige Zeit dauern, bis der Gehalt des Wassers an freier  $CO_2$  der Löslichkeit wieder entspricht. Immer aber strebt das System Wasser/Luft bzw. Wasser/kalkhaltiger Meeresboden einem genau definierten Gleichgewichtszustand zu. Die experimentelle und theoretische Festlegung dieser Gleichgewichte, wie sie im vorigen Abschnitt ganz allgemein behandelt wurden, war daher die dringlichste Aufgabe. Erst nach ihrer Lösung kann man versuchen, zu ermitteln, wie weit

<sup>1)</sup> Es sind nicht allzuviel Bestimmungen mit Hilfe dieses Verfahrens ausgeführt worden, das besonders an Bord eine gewisse Geschicklichkeit in der Handhabung erfordert. Neuerdings haben KROGH und REHBERG (1929) eine schöne Mikrotitrationsmethode ausgearbeitet, welche den  $CO_2$ -Partialdruck bei Anwendung von 100 ccm Luft mit einer Genauigkeit von etwa 2% zu messen erlaubt (das wäre also bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-4}$  Atm. ein Fehler von  $0,06 \cdot 10^{-4}$  Atm.), während man bei dem älteren Verfahren mit Fehlern von etwa 10% rechnen mußte. Wenn eine genügende Menge Luft zur Verfügung steht, ist das klassische PETTENKOFERSche Verfahren z. B. in der Modifikation von LUNDEGAARDH (1924) allen anderen überlegen, da mit ihm eine Genauigkeit von mindestens 1% zu erreichen ist. Naturgemäß ist dieses Verfahren für die Tensionsbestimmung im Seewasser nicht zu verwenden. — Die aus dem  $p_H$  berechneten  $CO_2$ -Drucke haben unter Annahme eines Fehlers im  $p_H$  von 0,01 (was zurzeit die äußerste Grenze ist) eine Genauigkeit von rund 3%.

<sup>2)</sup> Der Sauerstoff z. B., der in flacheren Meeresteilen durch Bestandteile des Meeresbodens verbraucht wird, steht nicht im Gleichgewicht mit dem Meeresboden, da die Oxydation organischer Substanz ein irreversibler Vorgang ist.

dieser Ruhezustand tatsächlich erreicht ist bzw. welche Faktoren seine Ausbildung stören.

Daß das Meer als Regulator des  $\text{CO}_2$ -Gehalts der Atmosphäre eine äußerst wichtige Rolle spielt, ist bekannt<sup>1)</sup>. Man pflegt zur Begründung bzw. Erklärung dieser Tatsache darauf hinzuweisen, daß die gesamte im Meere vorhandene Kohlensäuremenge 7—8 mal so groß ist, als die in der Atmosphäre enthaltene. Dieser mengenmäßige Vorrang des Meeres ist aber nicht das Entscheidende für die Stabilisierung der  $\text{CO}_2$ -Tension der Luft, sondern vielmehr die Tatsache, daß die drei Bindungsformen der Kohlensäure im Seewasser (freie  $\text{CO}_2$ , Bikarbonat und Karbonat) ein sog. „Puffersystem“ bilden, ein System also, das, wie der Name sagt, äußere Störungsquellen, durch welche Kohlensäure dem Meere zugeführt oder entzogen wird, unschädlich zu machen in der Lage ist. Es können also aus der Luft erhebliche Mengen  $\text{CO}_2$  aufgenommen oder an sie abgegeben werden, ohne daß sich die freie Kohlensäurekonzentration im Wasser (ebenso das  $p_{\text{H}}$  usw.) merklich ändert. Ein Beispiel mag den Unterschied zwischen dem gepufferten Seewasser und einer Lösung, welche nur freie Kohlensäure enthält, veranschaulichen.

	Ungepuffertes Seewasser (3,5 ‰ NaCl-Lösung)	Normales gepuffertes Seewasser
Im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ( $3 \cdot 10^{-4}$ Atm. $\text{CO}_2$ ) würde gelöst sein freie $\text{CO}_2$ :	0,223 ccm/L	0,223 ccm/L
Bei Zufügung der 10fachen Menge $\text{CO}_2$ (= 2,23 ccm) steigt die freie $\text{CO}_2$ auf: d. h. auf das	2,45 ccm L 110fache	0,37 ccm/L 1,65fache
Entsprechend steigt die $\text{CO}_2$ -Tension auf:	$330 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$

Wäre das Meer eine einfache, physikalische Lösung von  $\text{CO}_2$ , so würden sich demnach Änderungen in der atmosphärischen Kohlensäure einfach proportional auf Gehalt und Tension im Meere auswirken. Durch die Pufferung wird aber ein solcher Einfluß um Zehnerpotenzen verkleinert. Ebenso — und das ist biologisch von größter Wichtigkeit — können im Meere selbst starke Assimilations- und Oxydationsvorgänge vor sich gehen, ohne daß eine wesentliche Beeinflussung der freien Kohlensäure erfolgt. So wird im Meere die freie  $\text{CO}_2$  und das  $p_{\text{H}}$  kaum je in biologisch schädigender Weise erhöht oder erniedrigt, auch nicht bei noch so starker Besiedlung, die

<sup>1)</sup> Über den gesamten Kreislauf der Kohlensäure und überhaupt des Kohlenstoffs auf der Erde unterrichtet in ausgezeichnete Weise der Abschnitt VII der „Grundlagen der Geochemie“ von V. M. GOLDSCHMIDT in dieser Zeitschrift (Bd. 17, S. 136; 1933). Auf diese Arbeit sei hier verwiesen, da in unserem Rahmen nur ein kleiner Ausschnitt des Kreislaufs behandelt wird.

sich in einem ungepufferten Meere besonders ungünstig auswirken würde, weil die meisten ozeanischen Organismen planktonisch, also gewissermaßen in ihrer eigenen Atmosphäre leben und nicht, wie die Lebewesen des festen Landes, dauernd von frischem Medium bespült werden.

Die regulierende Wirkung des Meeres ist aber nur in der Weise aufzufassen, daß auf lange Sicht der  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre durch das  $\text{CO}_2$ -System des Meeres bestimmt wird. Dagegen können wir nicht annehmen, daß kurzfristige Schwankungen der  $\text{CO}_2$ -Tension der Luft durch die Meeresoberfläche ausgeglichen werden. Dazu ist einerseits der Austausch zwischen Meer und Luft zu langsam und andererseits die horizontale und vertikale Mischung innerhalb der Atmosphäre zu groß. Vor allem aber muß auf die meist übersehene Tatsache hingewiesen werden, daß nur eine verhältnismäßig dünne Schicht des Ozeans (etwa 100 bis 1000 m je nach der geographischen Breite) an einem merklichen Austausch mit der Atmosphäre teilnimmt (die Troposphäre nach A. DEFANT). Die Schichten unterhalb der Temperatursprungschicht (Stratosphäre nach DEFANT) sind vom Austausch fast vollständig abgeschlossen. In ihnen kann sich daher — oft schon in wenigen 100 m Tiefe — eine  $\text{CO}_2$ -Tension von über  $10 \cdot 10^{-4}$  Atm., also dreimal so groß als der Oberfläche dauernd halten, ohne daß größere Mengen an die Atmosphäre abgegeben werden (vgl. Abb. 4).

Es ist nicht möglich, eine allgemein gültige Angabe über das  $\text{CO}_2$ -Gefälle: Luft / Wasser zu machen, weil die örtlichen und zeitlichen Unterschiede in beiden Medien erheblich größer sind als die Differenz der Mittelwerte. Durch die zahlreichen  $p_{\text{H}}$ -Bestimmungen



Abb. 2. Die Kohlensäure-Tension an der Meeresoberfläche im Südatlantischen Ozean. (In  $10^{-4}$  Atm.)



im Seewasser hat man neuerdings zwar die Möglichkeit, den jahreszeitlichen Gang der  $\text{CO}_2$ -Tension des Wassers (ATKINS, 1926, COOPER, 1933) und seine geographische Verteilung zu berechnen und graphisch darzustellen, aber es muß davor gewarnt werden, diese berechneten Werte in ihrer absoluten Höhe quantitativ mit der  $\text{CO}_2$ -Tension der Luft zu vergleichen, weil die im Bereich der Möglichkeit liegenden systematischen Fehler in der  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung sich in der  $\text{CO}_2$ -Tension verhältnismäßig stark auswirken würden. Das vermindert jedoch keineswegs den Wert dieser  $p_{\text{H}}$ -Bestimmungen, da wir durch sie ein anschauliches Bild von dem zeitlichen Gang und der Verteilung der Kohlensäure im Meere erhalten. Auf die hier wiedergegebenen Kurven und Karten im einzelnen einzugehen, dürfte sich wohl erübrigen.

So viel läßt sich jedoch aus unserer Karte (Abb. 2) und aus den anderen bis heute vorliegenden Messungen zusammenfassend ableiten:

1. Es gibt im Meere beschränkte Gebiete, in denen die  $\text{CO}_2$ -Tension des Wassers die der Luft deutlich übertrifft. Das sind vor allem solche Stellen, an denen aufsteigende Wasserbewegungen kohlensäurereiches Wasser aus der oben erwähnten  $\text{CO}_2$ -reichen Zwischenschicht an die Oberfläche bringen (Westküste von Afrika und Amerika).

2. Es gibt andererseits zweifellos große Gebiete, in denen die  $\text{CO}_2$ -Tension etwas unter dem normalen Partialdruck der Luft liegt. Dies ist vor allem in der gemäßigten und kalten Zone während des Frühjahrs und Sommers der Fall, wenn das reiche pflanzliche Plankton, dessen Produktion durch den Reichtum dieser Zonen an Phosphor- und Stickstoffverbindungen bedingt ist, seine Assimilationstätigkeit ausübt.

Hiermit sind auch bereits die Grundzüge des jahreszeitlichen Ganges der  $\text{CO}_2$ -Tension an der Meeresoberfläche gekennzeichnet: Starkes Sinken im Frühjahr beim Einsetzen der Diatomeenentwicklung, allmähliches Steigen im Herbst, wenn die abgestorbenen Organismen der Verwesung anheimfallen.

#### b) Die Kohlensäureverteilung im Tiefenwasser

Die zwischen Oberflächen- und Bodenschicht befindliche Wassermasse hat zwar für den Geologen kein so wesentliches unmittelbares Interesse wie z. B. für den Ozeanographen und den Biologen. Ihre Kenntnis ist aber naturgemäß unentbehrlich zum Verständnis der Kohlensäureverhältnisse an den beiden Grenzflächen. Eine kurze Darstellung der  $\text{CO}_2$ -Verhältnisse im Tiefenwasser, im wesentlichen durch anschauliche Wiedergabe in einem Diagramm, das typische Vertikalkurven der  $\text{CO}_2$ , des  $p_{\text{H}}$  und der Temperatur zeigt (Abb. 3), und in einem subtropischen Querschnitte (Abb. 4) dürfte daher am Platze sein.

Während an der Oberfläche meist annähernd Gleichgewicht mit der Atmosphäre herrscht, finden wir in geringen Tiefen, bis etwa 50 m, häufig eine schwache Abnahme der Kohlensäure infolge des Verbrauchs durch das assimilierende Phytoplankton. Mit zunehmender Tiefe kommen wir in die Schicht, in der Assimilation und Respiration sich die Waage halten. Unterhalb dieser Schicht nimmt die Kohlensäurekonzentration zu. Während nun aber in vielen Gewässern, vor allem in denen des festen Landes, die Kohlensäurekonzentration bis zum Boden ansteigt, wird im Weltmeer auffälligerweise bereits in verhältnismäßig geringer Tiefe, nämlich in 500—1500 m, je nach der Breite, das Maximum erreicht. Die mächtigen Wassermassen von dieser Tiefe bis zum Boden, also bis rund 4—5000 m Tiefen, haben einen Kohlensäuregehalt, der den an der Meeresoberfläche nur sehr wenig übertrifft. Diese eigenartige Kohlensäureinversion, die im einzelnen noch keineswegs in ihrer Entstehung aufgeklärt ist, dürfte im großen und ganzen vornehmlich durch drei Faktoren bedingt sein:

1. durch die ziemlich starke Erneuerung des Tiefenwassers durch horizontale Wasserbewegungen, durch welche Wasser polarer Herkunft, das in hohen Breiten während des Winters abgesunken ist, nach niederen Breiten verfrachtet wird;

2. durch die Zersetzung der abgestorbenen Organismen, die bereits in den oberen Schichten des Ozeans vor sich geht. Insofern ist die  $\text{CO}_2$ -Verteilung einfach eine Folge der absoluten Tiefe des Weltmeeres, denn in flachen Meeresgebieten gelangen die abgestorbenen Organismen vor der Zersetzung am Meeresboden an;

3. durch die mit der Tiefe abnehmende Temperatur. Infolgedessen verlaufen die Kohlensäure produzierenden Respirations- und überhaupt die Oxydationsvorgänge in geringen Tiefen schneller als in größeren.

Wahrscheinlich spielen die unter 2. und 3. genannten Tatsachen die wichtigste Rolle, denn es ist nach allem, was man zur Zeit weiß, nicht sehr wahrscheinlich, daß die Erneuerung des Tiefenwassers in

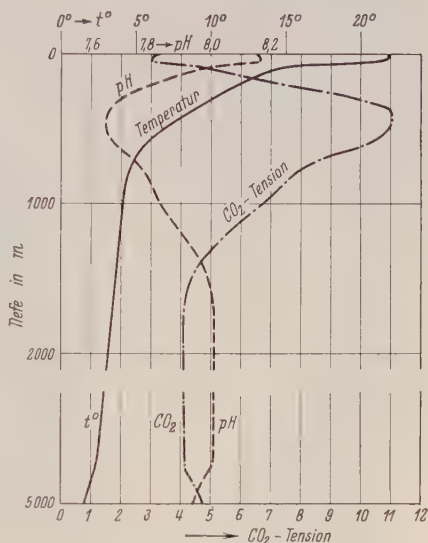


Abb. 3. Beispiel der vertikalen Verteilung der Temperatur, des pH und der  $\text{CO}_2$ -Tension in den mittleren Breiten des Atlantischen Ozeans.

größerer Tiefe schneller erfolgt als in geringeren Tiefen. Nach der Verteilung des Salzgehalts zu schließen, muß auch in den Schichten, in denen wir die hohen Kohlensäurewerte finden, eine Erneuerung des Wassers durch seitlichen Zustrom von Subantarktischem Oberflächenwasser, das an der Konvergenzlinie abgesunken ist, stattfinden.

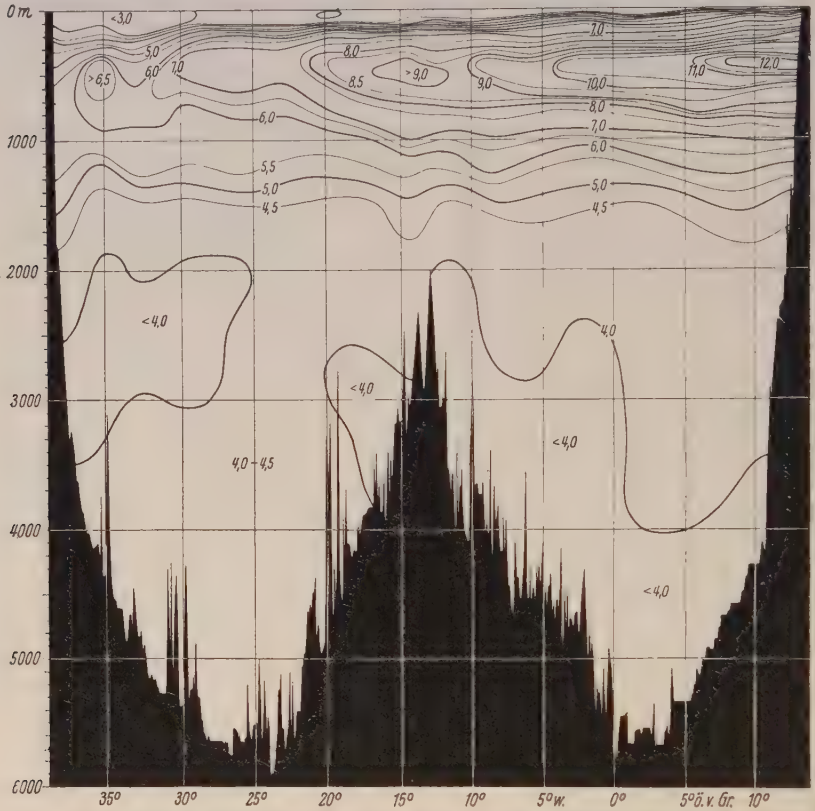


Abb. 4. Querschnitt der Kohlensäureretention durch den Atlantischen Ozean auf etwa 10° südlicher Breite.

### c) Die Kohlensäure am Meeresboden

In sehr vielen Fällen finden wir nach der gleichmäßigen Verteilung der Kohlensäure im Tiefenwasser in den letzten Hunderten von Metern über dem Meeresboden eine geringe mehr oder weniger stark ausgeprägte Zunahme des  $\text{CO}_2$ -Gehalts (Abnahme des  $\text{pH}$ ) (vgl. Abb. 3). Wir haben Grund, anzunehmen, daß auch in den meisten derjenigen Fälle, in denen Zunahme nicht beobachtet wurde, eine solche vorhanden ist, und daß sie entweder wegen ihrer Geringfügigkeit oder wegen zu großer Entfernung des Schöpfers vom Meeresboden der Wahrnehmung entgangen war.



Wenn sich dies durch weitere und genauere Beobachtungen auch in anderen Ozeanen bestätigt findet, so hätten wir es mit einer allgemeinen Erscheinung zu tun, deren Ursache wir vermutlich in folgendem zu suchen haben:

1. Infolge der Reibung am Meeresboden werden die bodennahen Schichten durch die horizontale Tiefenwasserbewegung langsamer erneuert als die Schichten in größerem Abstand vom Boden. Infolgedessen wird bei gleichmäßigem Gehalt an organischer Substanz (suspendierte oder gelöste Zersetzungsprodukte abgestorbener Organismen) der Kohlensäuregehalt im Bodenwasser verhältnismäßig höher ansteigen können als im Tiefenwasser.

2. Die den Meeresboden bedeckenden Reste bestehen bekanntlich aus den Schalen und Skeletten von im wesentlichen planktonisch lebenden Organismen, aus Kalziumkarbonat oder Kieselsäure. Es ist jedoch nach C. W. CORRENS (1936) wahrscheinlich, daß auch geringe Mengen schwerer oxydierbarer organischer Substanz, z. B. die Kittsubstanz der  $\text{CaCO}_3$ -Kristallite nicht schon während des Absinkens oxydiert werden, sondern mit auf den Meeresboden gelangen. Diese Kohlenstoffverbindungen würden dann erst nach der Ablagerung

(evtl. unter Mitwirkung von Bakterien) allmählich zersetzt werden und eine Kohlensäureproduktion in den bodennahen Schichten ermöglichen.

Unabhängig von dieser allgemeinen Erscheinung einer schwachen  $\text{CO}_2$ -Zunahme über dem Boden gibt es Fälle, in denen das Bodenwasser in einem örtlich begrenzten Gebiet einen erhöhten  $\text{CO}_2$ -Gehalt hat. Von der vorher besprochenen generellen Zunahme unterscheidet sich dieser zweite Fall deutlich 1. dadurch, daß die kohlensäurereiche Schicht eine bedeutend größere Mächtigkeit besitzt, 2. dadurch, daß sie meist nach oben durch eine verhältnismäßig scharfe Grenze vom  $\text{CO}_2$ -armen Tiefenwasser getrennt ist, 3. durch die absolut höheren



Abb. 5. Die Kohlensäure-Tension am Meeresboden.

Kohlensäurekonzentrationen. Einen solchen Fall haben wir in der westlichen Hälfte des Südatlantischen Ozeans vor uns, wo der Meeresboden in großen Tiefen mit dem sog. Antarktischen Bodenwasser bedeckt ist (Abb. 5).

Der verhältnismäßig hohe  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Antarktischen Bodenwassers ist durch 2 Umstände bedingt: 1. durch seine Herkunft aus einem Gebiet, in dem das Wasser längere Zeit von der Oberfläche abgeschlossen war und daher an Kohlensäure angereichert wurde, 2. dadurch, daß seine Temperatur niedriger, seine Dichte daher höher liegt als die des Tiefenwassers und infolgedessen der Austausch in vertikaler Richtung verringert wird.

Beide Arten der Kohlensäurezunahme am Meeresboden, die hier zur Verdeutlichung einander scharf gegenübergestellt wurden, gehen natürlich in Wirklichkeit ineinander über. Daß sie für die Auflösung von Kalziumkarbonat aus dem Meeresboden von großer Bedeutung werden können, wird im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

### III. Das Kalziumkarbonat im Meere

#### a) Auflösung von $\text{CaCO}_3$ am Meeresboden

Um über die Möglichkeit und das Ausmaß der Auflösung von  $\text{CaCO}_3$  am Meeresboden etwas zu erfahren, kann man verschiedene Wege einschlagen. Man kann z. B. nach Kennzeichen der Auflösung an den Kalkschalen des Sedimentes suchen. Das wäre eine vom Geologen zu lösende Aufgabe. Man kann ferner durch Analysen des Seewassers in der Nähe des Bodens eine als Folge der Auflösung auftretende Anreicherung an Ca oder Karbonationen zu entdecken versuchen. Schließlich — und das ist der einwandfreieste aber auch schwierigste Weg, der zunächst besprochen werden soll — kann man den Gehalt des Seewassers an gelöstem Kalziumkarbonat mit der Löslichkeit unter den am Boden herrschenden Bedingungen vergleichen und so auf Untersättigung oder Übersättigung schließen.

„Unter den am Boden herrschenden Bedingungen“ — das bedeutet nach den Ausführungen im Abschnitt Ib: bei der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, der Temperatur, dem Salzgehalt, dem Gehalt an Kalzium-Ionen und dem hydrostatischen Druck im Bodenwasser. Von diesen Faktoren sind Temperatur, Salzgehalt, Kalziumgehalt und Druck überall mit großer Genauigkeit bekannt, die freie Kohlensäure ist aus dem  $\text{pH}$  leicht zu berechnen. Andererseits ist, wie früher gezeigt wurde, die Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  als Funktion aller dieser Variablen durch neuere Untersuchungen (38, 41) mit großer Genauigkeit bekannt. Ein Vergleich der tatsächlich gelösten mit der dem Gleichgewicht entsprechenden Menge ist also in all den Fällen möglich, in denen  $\text{pH}$ -

Messungen im Bodenwasser vorliegen. Dies ist für den Atlantischen Ozean in weitem Umfange der Fall, wenn auch eine größere Genauigkeit der  $p_H$ -Messungen wünschenswert wäre.

Die Ergebnisse, die im Meteorwerk veröffentlicht wurden (38) lassen sich kurz so zusammenfassen:

In der West- und der Osthälfte des südlichen Atlantischen Ozeans unterscheidet sich das Bodenwasser in den meisten Eigenschaften, vor allem im Kohlensäuregehalt. Aus der Verteilung von Salzgehalt und Temperatur konnte abgeleitet werden, daß diese Unterschiede durch die Bedeckung des Meeresbodens im Westen (Argentinisches und Brasilianisches Becken) mit Wasser aus dem Antarktischen Becken bedingt sind, während in der östlichen Hälfte (Angolabecken) die Ausbreitung des Antarktischen Bodenwassers durch den Walfischrücken verhindert ist.

Berechnet man die Löslichkeiten im Westen und im Osten, so erhält man Unterschiede, welche, da die übrigen Bedingungen praktisch gleich sind, im wesentlichen den Differenzen im Kohlensäuregehalt, zum geringeren Teil auch der Temperatur zuzuschreiben sind. Wenn nun schon ein solcher Unterschied in der Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  sich in der Wirkung des Wassers auf den Kalk am Meeresboden bemerkbar machen muß, so wird ein solcher Effekt besonders dann grundlegende Unterschiede im Kalkgehalt bedingen, wenn in einem Falle die Sättigung unter 100%, im anderen über 100% zu liegen kommen würde. Dann würde nämlich nur in dem einen Falle Kalk gelöst werden können.

Wie die Verhältnisse nach unseren heutigen Kenntnissen liegen, sei in der folgenden Gegenüberstellung veranschaulicht. Um zu entscheiden, ob  $\text{CaCO}_3$  gelöst werden kann, wird das Produkt  $[\text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3^{--}]$  im Bodenwasser berechnet und mit dem Löslichkeitsprodukt  $[\text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3^{--}]$  unter den *in situ* herrschenden Bedingungen verglichen.

	Brasilbecken	Angolabecken
Sediment:	ca. 4—20 % $\text{CaCO}_3$ „Roter Ton“	80—90 % $\text{CaCO}_3$ „Globigerinenschlamm“
Temperatur:	0—1° C	2,5° C
Salzgehalt:	34,7 ‰	34,9 ‰
Tiefe:	ca. 5000 m	ca. 5000 m
$p_H$ :	7,85—7,90	7,95—8,00
$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}]$ :	0,76—0,96 $\cdot 10^{-6}$	1,03—1,30 $\cdot 10^{-6}$
$K'_{\text{CaCO}_3}$ (Kalzit):	0,8 $\cdot 10^{-6}$	
„ (Aragonit):	0,9 $\cdot 10^{-6}$	

Aus diesen Daten würde folgen, daß im Angolabecken eine merkliche Übersättigung besteht, daß im Brasilbecken dagegen das Bodenwasser gerade eben an Kalk gesättigt ist. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß möglicherweise der organogen gefällte Kalk



der Globigerinenschalen und der Coccolithen infolge seiner feinen Verteilung etwas löslicher ist als der Aragonit, der für die Löslichkeitsversuche verwendet wurde. Ferner ist zu beachten, daß die  $p_H$ -Messungen aus einem Abstand von 50—100 m und mehr vom Boden stammen und daß sehr gut die Schichten, die unmittelbar mit dem Sediment in Berührung sind, ein etwas tieferes  $p_H$ , also einen höheren Kohlensäuregehalt haben können. Beide Faktoren würden dahin wirken, daß die Sättigung des Wassers erniedrigt wird.

Wie vorhin erwähnt wurde, kann man noch auf anderem Wege versuchen, mit chemischen Methoden eine Auflösung von Kalk am Meeresboden festzustellen, indem man nämlich den Kalkgehalt des Bodenwassers mit dem des normalen Tiefenwassers vergleicht. Das Bodenwasser müßte eine Erhöhung des Verhältnisses  $Ca:Cl$  und, da beim Auflösen von Kalziumkarbonat auch die Karbonat- und Bikarbonationen vermehrt werden, auch des Verhältnisses  $(2CO_3 + HCO_3):Cl$  aufweisen<sup>1)</sup>.

Die Summe  $2[CO_3'] + [HCO_3']$ , die, wie erwähnt, sehr einfach durch Titration mit 0,1 normaler Salzsäure bestimmt werden kann, hatten wir Titrationsalkalinität (A) genannt. Das Verhältnis  $A/Cl$  bezeichnen wir als „Spezifische Alkalinität“.

Schon W. DITTMAR (15), der Chemiker der Challengerexpedition, kam auf Grund seiner Analysen zu der Vermutung, daß das Bodenwasser einen erhöhten Gehalt an Karbonaten besäße infolge der Lösung von  $CaCO_3$  aus dem Sediment. Die gleiche Ansicht äußerte W. BRENNEKE (4), der einige Alkalinitätsbestimmungen auf der „Deutschland“-Expedition ausführte. Die Bestimmungsmethoden beider Autoren reichten jedoch für einen schlüssigen Beweis nicht aus. Auf der Meteorexpedition wurden daher wegen der Wichtigkeit des Problems den Alkalinitätsbestimmungen im Bodenwasser erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet.

Dank der im Laufe der Expedition ausgebildeten Technik der Probenahme aus der Nähe des Meeresbodens und der verbesserten Analysenmethodik gelang es, wenigstens im äquatorialen Teil des Atlantischen Ozeans, durch eine große Anzahl genauer Alkalinitätsbestimmungen in jeweils verschiedenen Abständen vom Boden nachzuweisen, daß die Spez. Alkalinität fast durchweg mit der Annäherung an den Meeresboden zunimmt (Abb. 6). Diese  $A/Cl$ -Zunahme kann nur durch Herauslösen von  $CaCO_3$  aus dem

<sup>1)</sup> Man kann sich nicht einfach mit der Feststellung der absoluten Konzentration begnügen, da die Schwankungen im Gesamtsalzgehalt etwaige Unterschiede im  $Ca$ -Gehalt überdecken würden. Da der Gesamtsalzgehalt dem Chlorgehalt genau proportional ist und nur das Chlor unmittelbar bestimmt wird, bezieht man die Bestandteile des Seewassers auf Chlor, wenn man Unterschiede in der Zusammensetzung aufdecken will.

Sediment erklärt werden. Leider reichen die Beobachtungen nicht so weit südlich, daß sie über die Unterschiede der Auflösung in der westlichen und östlichen Hälfte des Südatlantischen Ozeans neues Material beizubringen vermöchten. Es ist jedoch fraglich, ob selbst ein reichliches Beobachtungsmaterial eine klare Entscheidung bringen könnte, da ja die Alkalinität des Bodengewässers nicht nur durch das im Zeitpunkt der Probenahme mit ihm in Berührung befindliche Sediment bedingt ist, sondern auch durch die Teile des Meeresbodens, mit denen es auf seinem Wege vorher in Berührung war.

Die tatsächlich beobachteten regionalen Unterschiede in der spez. Alkalinität (Abb. 7) sind höchstwahrscheinlich einfach durch die Tiefe des Meeres bedingt: Mit steigender Meerestiefe nimmt die A/Cl-Zunahme (d. h. A/Cl in gleichem Abstand vom Boden) zu, offenbar weil mit der Tiefe die Intensität sowohl der vertikalen Mischung (des „Austausches“) wie auch der horizontalen Wasserbewegungen, also überhaupt die Zufuhr von Wasser normaler Alkalinität abnimmt. Man kann umgekehrt versuchen, durch Kombination der Alkalinitätsverteilung über dem Boden mit den von W. SCHOTT (30) ermittelten Ablagerungsgeschwindigkeiten von Globigerinenschlamm zu

Absolutwerten für den Austausch und für den horizontalen Bodenstrom zu kommen (40). Dabei ergibt sich z. B. für den Antarktischen Bodenstrom eine mittlere Geschwindigkeit von der Größenordnung 0,1–1 cm/Sek.

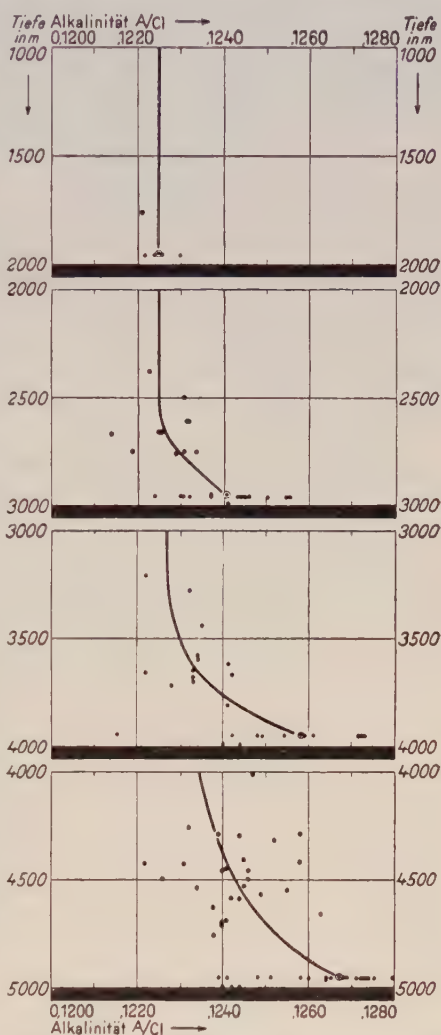


Abb. 6. Die vertikale Verteilung der Spez. Alkalinität (des Kalkgehalts) über dem Meeresboden.

Die geringere Kalkzunahme im Bodenwasser in geringeren Tiefen kann z. T. auch durch kleinere Lösungsfähigkeit des Bodenwassers bedingt sein, die wir auf Grund der heute vorliegenden Beobachtungen noch nicht erfassen können. Damit würde die allgemein beobachtete Abnahme des Kalkgehalts der Sedimente mit der Tiefe in guter Übereinstimmung stehen, welche nach den Ergebnissen der „Challenger“-Expedition folgendermaßen aussieht:

Weniger als 3600 m Tiefe:	60—80	% $\text{CaCO}_3$
3600—4500 „ „ :	47	„ „
4500—5500 „ „ :	17	„ „
über 5500 „ „ :	0,9	„ „

Es gibt jedoch — außer in dem oben (S. 187) besprochenen besonderen Fall der Brasilmulde — noch zwei weitere, überall wirksame Fak-

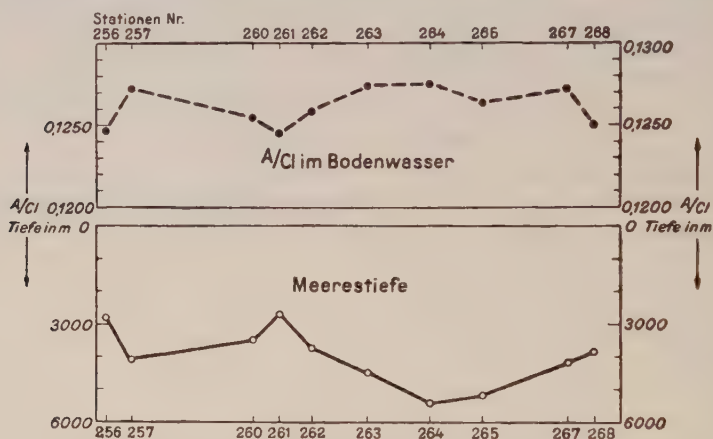


Abb. 7. Regionale Verteilung der Spez. Alkalinität (des Kalkgehalts) im Bodenwasser auf einem Schnitt durch den äquatorialen Atlantischen Ozean.

toren, die ebenfalls auf eine Abnahme des  $\text{CaCO}_3$ -Gehalts der Sedimente hin wirken: Erstens der längere Weg, den die Kalkschalen von der Oberfläche bis zum Boden zurückzulegen haben und auf dem auch schon eine Auflösung stattfindet, und zweitens, worauf C. W. CORRENS (12) mit besonderem Nachdruck hingewiesen hat, die mechanische Wirkung der Wasserbewegungen auf den Kalkgehalt der Sedimente: Je stärker die Bewegung, desto größer wird durch rein mechanisches Ausschlämmen der feinsten Bestandteile das Sediment. Da nun die feinsten Teile aus kalkarmem Ton, die größeren meist aus den Kalkschalen der Globigerinen bestehen, so bewirkt intensivere Wasserbewegung eine Anreicherung an Kalk. Allgemein nimmt nun die Wasserbewegung mit der Tiefe ab.

Die bereits heute gesicherten Ergebnisse bezüglich der Kalkauflösung am Meeresboden lassen sich kurz etwa folgendermaßen zusammenfassen.



Aus dem in Tiefen über etwa 2500 m beobachteten erhöhten Kalkgehalt des Bodenwassers muß man auf eine Lösung von  $\text{CaCO}_3$  aus dem Sediment schließen. Auf diesem Wege läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob überall Kalkauflösung stattfindet, weil das Bodenwasser seinen erhöhten Kalkgehalt auf weitere Entfernungen beibehält. Die Annahme einer Kalkauflösung steht in Übereinstimmung mit der derzeitigen Kenntnis von der Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  unter den am Meeresboden herrschenden Bedingungen, vor allem für gewisse kalkarme Gebiete, in denen der rote Tiefseeton gefunden wird. Die im Durchschnitt beobachtete Abnahme des Kalkgehalts der Sedimente mit der Tiefe (ein Sonderfall davon ist Auftreten des roten Tons in gewissen Gebieten) ist durch das Zusammenwirken von chemischen und mechanischen Faktoren bedingt, wobei der Abnahme der Wasserbewegungen (der gerichteten horizontalen und der ungerichteten turbulenten Bewegungen) mit der Tiefe eine mehrfache Wirkung zukommt: Sonderung nach Korngrößen verschiedenen Kalkgehalts und Zunahme des Kohlensäuregehalts mit abnehmender Bewegung am Boden.

#### b) Zur biologischen Kalkausscheidung im Meere

Es ist hier selbstverständlich nicht der Platz, um über die mannigfachen Arten und den Mechanismus der biogenen Kalkausscheidung im Meere zu sprechen, die für die Bildung der Kalksedimente eine so fundamentale Bedeutung hat. Da jedoch die chemischen Eigenschaften des Seewassers wie für alle Lebensvorgänge im Meere, so auch für die Bildung der Kalkschalen und Skelette von Bedeutung sind, so dürften einige kurze Bemerkungen über diesen Zusammenhang angebracht sein.

Wenn man einmal ganz absieht von den komplizierten physiologischen Zwischenreaktionen, so besteht doch offenbar der Vorgang der Kalkablagerung darin, daß aus den im Seewasser vorhandenen  $\text{Ca}$ -Ionen Kalziumkarbonat aufgebaut wird. Finden sich nun im Seewasser auch  $\text{CO}_3$ -Ionen in solcher Konzentration, daß das Löslichkeitsprodukt des  $\text{CaCO}_3$  erreicht oder gar überschritten wird, so kann die Schalenbildung ohne weitere Veränderung des Milieus vor sich gehen. Ist die  $\text{CO}_3$ -Konzentration nicht ausreichend, so muß die Wasserstoffionenkonzentration vom Organismus entsprechend herabgesetzt werden (vgl. Gl. 2 u. Abb. 1). Diese Erhöhung des  $\text{pH}$  kann z. B. durch Bildung von  $\text{NH}_3$  durch Abbau von Eiweißverbindungen geschehen. Umgekehrt muß die fertige Schale, die ja immer mit dem Außenmedium in Berührung ist, durch eine um so stärkere Beimischung organischer Substanz (Conchiolin) geschützt werden, je stärker die Untersättigung im Seewasser ist.

Eine Verringerung des Kalkgehalts der Schalen und Skelette von Meerestieren ist vor allem im Tiefenwasser beobachtet worden. Sie

ist wohl zuerst von A. KROGH (19) mit einem größeren Gehalt von Tiefen- bzw. Bodenwasser an Kohlensäure in Verbindung gebracht worden. Wenn man jedoch die eigentliche Ursache erkennen und quantitative Vergleiche anstellen will, so muß man den Sättigungszustand des Seewassers bezüglich  $\text{CaCO}_3$  in Rechnung setzen.

Berechnet man den Sättigungszustand des Oberflächenwassers unter der Voraussetzung, daß es mit dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft annähernd im Gleichgewicht ist, so kommt man zu der überraschenden Tatsache, daß das gesamte Weltmeer an der Oberfläche an  $\text{CaCO}_3$  übersättigt ist (s. folgende Tabelle). In dem warmen Wasser der Tropen und Subtropen enthält das Wasser sogar bis über dreimal soviel Kalk wie der Sättigung entspricht. Es befindet sich demnach in einem metastabilen Zustand, der sich nur infolge der Abwesenheit von Kristallisationskeimen so lange aufrecht erhalten kann.

$\text{CaCO}_3$ -Löslichkeit und Sättigung in Seewasser (35‰ S) im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ( $\text{CO}_2$ -Druck =  $3 \cdot 10^{-4}$  Atm.)

Temperatur	0°	10°	20°	30°
Löslichkeit (mg/Liter)	80	65	50	35
Gelöst in situ (mg/Liter)	117	117	117	117
Sättigung in situ	147 %	180 %	235 %	335 %

Kommen wir jedoch unter die Temperatursprungschicht, in den niederen Breiten also in einigen 100 m Tiefe, so sinkt die Sättigung schnell unter 100 %, um ihr Minimum im Kern der  $\text{CO}_2$ -reichen Zwischenschicht (Abb. 4) zu erreichen. In flacheren Meeresteilen, ganz besonders aber in der Ostsee, wo die starke Salzgehaltsabnahme an der Oberfläche die Temperaturschichtung noch unterstützt, liegt das Sättigungsminimum meist am Meeresboden (BR. SCHULZ (31)).

Es ist leicht einzusehen, daß die kalkabscheidenden Organismen in dem hochübersättigten Wasser der niederen Breiten sehr begünstigt sind, daß dagegen die Kalkabscheidung im Tiefenwasser stark erschwert ist. Sicher ist der Unterschied im Schalenbau zwischen Nord- und Ostsee durch diese Differenzen in der Kalksättigung und nicht im Salzgehalt bedingt, ebenso dürfte die Vorliebe der riffbauenden Korallen für Wasser über etwa 20° Jahresmittel weniger auf die Temperatur selbst als die mit ihr verbundene Erniedrigung der Kalklöslichkeit zurückzuführen sein.

### e) Anorganogene Kalkausfällung im Meere

Obwohl sich das kalkübersättigte Wasser im offenen Ozean sehr lange — sicher Monate und Jahre lang — halten kann, so muß doch in dem Augenblick eine Aufhebung der Übersättigung eingeleitet werden, in dem es mit festem  $\text{CaCO}_3$ , besonders in fein verteiltem Zustand in Berührung kommt, wie z. B. in den flachen Lagunen der

Koralleninseln oder den ihnen vorgelagerten Bänken. Diese weiten, nur wenige Meter tiefen tropischen und subtropischen Flachmeergebiete sind häufig, wie bei den Bahamainseln mit einem feinen Kalkschlamm bedeckt, der bei jeder stärkeren Wellenbewegung aufgewühlt wird und damit günstige Vorbedingungen für eine Ausfällung des überschüssigen Kalkes schafft. Da unter diesen Bedingungen bei vollständiger Aufhebung der Übersättigung etwa 80 g Kalziumkarbonat aus dem Kubikmeter Seewasser ausfallen, so können auf diese Weise anorganogene Kalksedimente erheblicher Mächtigkeit entstehen. Der dem Meerwasser entzogene Kalk wird durch die Meeresströmungen den Ablagerungsgebieten immer wieder neu zugeführt.

Die Ansichten über die Bildungsweise jener „amorphen“ Kalkschlammte sind allerdings bis heute noch geteilt. Die zeitweilig allgemein anerkannte Theorie von H. G. DREW, der diese Ablagerungen ganz der Wirkung spezifischer Kalkbakterien zuschreiben wollte, dürfte heute verlassen bzw. in modifizierter Form auf Gebiete beschränkt sein, die für das Bakterienwachstum besonders günstige Bedingungen bieten (z. B. Mangrovesümpfe) (BAVENDAMM, 1932). Kürzlich ist THORP (32) durch ausgedehnte Schlamm- und mikroskopische Analysen von Bodenproben der Bahamabänke zu der Ansicht gekommen, daß der größte Teil der Ablagerungen einschließlich des scheinbar amorphen Schlammes organogenen Ursprungs sei und durch mechanische Zertrümmerung zerkleinert sei. Er stützt diese Auffassung durch die Angabe von REVELLE und FLEMING (28, 29), daß das tropische Seewasser nur wenig oder gar nicht an  $\text{CaCO}_3$  übersättigt sei. Die eingehenden Versuche von E. TIMMERMANN (33, 41) bei 20–35° ergänzen und bestätigen jedoch durchaus die früher angegebenen Versuche, auf die wir unsere Berechnungen gestützt haben und die zwangsläufig zu der Annahme einer rein chemischen Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$  in bestimmten Gebieten des Weltmeeres führen.

## Literaturverzeichnis

Es sind nur die im Text herangezogenen Schriften und solche aufgeführt, welche die wichtigsten und die neuesten Ergebnisse enthalten.

1. ATKINS, W. R. G., A quantitative consideration of some factors concerned in plant growth in water. I. Some chemical factors. *Journal du Conseil Int. Expl. de la mer.* 1926, Bd. 1, S. 197–226.
2. BAVENDAMM, W., Die mikrobiologische Kalkfällung in der tropischen See. *Arch. f. Mikrobiologie* 1932, Bd. 3, S. 205–276.
3. BJERRUM, N., Die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und ihre Wirkungen. *Ergebn. d. exakten Naturwiss.* 1926, Bd. 5, S. 125.



4. BRENNKE, W., Die Ozeanographischen Arbeiten der Deutschen Antarktischen Expedition 1911—1912. Arch. d. Deutschen Seewarte 1921.
5. BUCH, K., Über die Alkalinität, Wasserstoffionenkonzentration, Kohlensäure und Kohlensäuretension im Wasser der Finnland umgebenden Meere. Finnl. hydr.-biol. Unters., Nr. 14. Helsingfors 1917.
6. —, On the determination of pH in sea-water at different temperatures. Journ. du Conseil 1929, Bd. IV, S. 267—280.
7. BUCH, K. u. GRIPENBERG, STINA, Über den Einfluß des Wasserdruckes auf pH und das Kohlensäuregleichgewicht in größeren Meerestiefen. Journ. du Conseil 1932, Bd. 7, S. 233—245.
8. BUCH, K., HARVEY, H. W., WATTENBERG, H. u. GRIPENBERG, STINA, Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser. Rapp. et Proc.-Verb. Cons. Int. 1932, Bd. 79, S. 1—70.
9. BUCH, K., Der Borsäuregehalt des Meerwassers und seine Bedeutung bei der Berechnung des Kohlensäuresystems im Meerwasser. Rapp. et Proc.-Verb. Cons. Int. 1933, Bd. 85, S. 71—75.
10. COOPER, L. H. N., Chemical constituents of biological importance in the English Channel. Nov. 1930—Jan. 1932. Part. II. Hydrogen ion concentration, excessbase, Carbon dioxide, and oxygen. Journ. Marine Biol. Ass. 1933, Bd. 18, S. 729—754.
11. CORRENS, C. W., Bericht über die Sedimentpetrographischen Arbeiten der Deutschen Atlant. Expedition. Z. d. Ges. f. Erdk., S. 322—329. Berlin 1927.
12. —, Anzeichen von Beziehungen zwischen Strömungen und Bildung küstenferner Sedimente. N. Jahrb. f. Mineralogie usw. 1927, Beil.-Bd. 57, S. 1109—1117.
13. —, Die Sedimente des äquatorialen Atlantischen Ozeans. Wiss. Ergeb. der Deutschen Atl. Exp. usw. 1936, Bd. III, 3. Teil, 2. Lief. (im Druck).
14. DEFANT, A., Dynamische Ozeanographie. J. Springer, Berlin 1929.
15. DITTMAR, W., Report on the Scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger. Physics and Chemistry 1884, Bd. I.
16. Discovery Reports. Station Lists 1925—1927, 1927—1929, 1929—1931. Cambridge, University Press. 1929, 1930, 1932.
17. GAARDER, T., Die Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers im östlichen Teil des Nordatlantischen Ozeans. Geofysiske Publikationer, Bd. IV, Nr. 4. Oslo 1927.
18. JOHNSTON, J. u. WILLIAMSON, E. D., The rôle of inorganic agencies in the deposition of calcium carbonate. The Journ. of Geology 1916, Bd. 24, S. 729—750.
19. KROGH, A., On the tension of carbonic acid in natural waters and especially in the sea. Meddelelser om Grønland 1904, Bd. 26, S. 342—405.
20. KROGH, A. u. REHBERG, P. B., CO<sub>2</sub>-Bestimmung in der atmosphärischen Luft durch Mikrotitration. Biochem. Z. 1929, Bd. 205, S. 265—272.
21. LEGENDRE, J., La Concentration en Ions Hydrogène. Les Presses Universitaires. Paris 1925.
22. LUNDEGAARDH, H., Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur. Jena 1924.
23. MCCLENDON, J., GAULT, C. C. u. MULHOLLAND, S., The Hydrogenion concentration, CO<sub>2</sub>-tension, and CO<sub>2</sub>-content of sea-water. Papers from the dep. of marine Biol. Carnegie Inst. Wash. Publ. 1917, Bd. 251, S. 21—69.
24. MCCLENDON, J. F., On the chemical precipitation of CaCO<sub>3</sub> in the sea water. Carnegie Inst. Wash. Publ. 1918, Nr. 252, S. 252—258.
25. PALITZSCH, S., Measurement of the hydrogen ion concentration in seawater. Report on the Danish Oceanogr. Exp. 1908—10 to the Mediterranean and adjacent seas 1912, Bd. 1.
26. —, Über die Anwendung von Borax- und Borsäurelösungen bei der colorimetrischen Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers. Bioch. 2, 1915, Bd. 70, S. 333.

27. PIA, J., Kohlensäure und Kalk. „Die Binnengewässer“, Bd. 13, Stuttgart 1933.
28. REVELLE, R. u. FLEMING, R. H., The solubility product constant of calcium carbonate in sea water. Fifth Pacif. Science Congress 1934.
29. REVELLE, R., Physico-chemical factors affecting the solubility of calcium carbonate in sea water. J. Sediment. Petrology 1934, Bd. 4, S. 103.
30. SCHOTT, W., Die Foraminiferen in dem äquatorialen Teil des Atlantischen Ozeans. Wiss. Ergebnisse d. „Meteor“-Expedition 1925—27, 1935, Bd. III, 3. Teil, S. 43—134.
31. SCHULZ, BR., Methoden und Ergebnisse der Untersuchung des Kohlensäuregehalts im Meerwasser. Ann. d. Hydr. usw. 1921, Bd. 49, S. 273—293. Ferner: Hydrographische Beobachtungen insbesondere über die Kohlensäure in der Nord- und Ostsee im Sommer 1921. Arch. d. Deutschen Seewarte 1922, Bd. 40, Nr. 2.
32. THORP, E. M., Calcareous shallow-water marine deposits of Florida and the Bahamas. Carnegie Inst. Wash. Publ. No. 452, S. 37—143 (1935).
33. TIMMERMAN, E., Über die Löslichkeit von Kalziumkarbonat, Magnesiumkarbonat und Strontiumkarbonat in Salzlösungen, besonders im Seewasser. Dissertation Kiel 1936.
34. TORNÖF, H., Den Norske Nordhavsekspedition 1876—1878, Bd. I. Kemi. 1880.
35. VAUGHAN, T. W., Oceanography in its relation to other earth sciences. Journ. Wash. Acad. Sci. 1924, Bd. 14, S. 307—333.
36. WATTENBERG, H., Über den Kalkgehalt des Ozeanwassers. II. Die Verteilung im Atlantischen Ozean. Ann. d. Hydr. usw. 1931, Bd. 59, S. 273—277.
37. —, Beziehungen zwischen Kalkgehalt des Meerwassers und Plankton. Rapp. et Proc.-Verb. Conseil Internat. 1931, Bd. 75, S. 67—69.
38. —, Über die Titrationsalkalinität und den  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt des Meerwassers. Wiss. Ergeb. der Deutschen Atl. Exp. auf „Meteor“ 1933, Bd. VIII, 2. Teil. Mit ausführlichem Literaturverzeichnis.
39. —, Untersuchungen über den Kohlensäuredruck und die Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers. Ebenda 1935, Bd. VIII, S. 233—333.
40. —, Kalkauflösung und Wasserbewegung am Meeresboden. Ann. d. Hydrogr. usw. 1935, Bd. 63, S. 387—391.
41. WATTENBERG, H. u. TIMMERMAN, E., Über die Sättigung des Seewassers an  $\text{CaCO}_3$  und die anorganogene Bildung von Kalksedimenten. Ann. d. Hydrogr. usw. 1936, Bd. 64, S. 23—31.
42. WÜST, G., Das Bodenwasser und die Gliederung der Atlantischen Tiefsee. Wiss. Ergeb. der Deutschen Atl. Exp. usw., Bd. VI, 1. Lief. Berlin 1933.

# Technische Mineralogie

## Schlackenforschung als Grundlage der Erforschung petrologischer Probleme

### I. Teil. Entwicklung und methodische Grundlagen

Von

Leo Koch,

Aachen

#### Inhaltsübersicht

	Seite
Vorbemerkung . . . . .	197
A. Einleitung. Motiv und Aufgabe der Arbeit . . . . .	197
B. Hauptteil . . . . .	199
I. Die Entwicklung der Schlackenforschung mit Berücksichtigung der Probleme der magmatischen Mineral- und Gesteinsbildung . . . . .	199
1. Die Erforschung monomineralischer und anchimonomineralischer Schlacken im 19. Jahrhundert . . . . .	199
2. Die Untersuchungen I. H. L. Vogts über Mineralparagenesen in Schlacken und ihre Bedeutung für die Erkenntnis physikochemischer und petrologischer Gesetzmäßigkeiten . . . . .	208
3. Forschungen zur Konstitution kristalliner Schlacken seit 1900 . . . . .	205
4. LOEWINSON-LESSINGS Zusammenfassung über Aufgabe und Leistung der vergleichenden Schlackenforschung . . . . .	211
II. Einige methodische Grundlagen einer modernen Schlackenforschung mit Berücksichtigung petrologischer Probleme . . . . .	215
1. Gebrauch und Inhalt des Schlackenbegriffs im mineralogischen Schrifttum und seine Beziehungen zu anderen komplexen Silikatsystemen . . . . .	215
2. Über die chemische Analyse der Schlacken als Grundlage ihrer Konstitutionsuntersuchung . . . . .	220
3. Kennzeichnung und Aufgaben der Schlackenforschung im Rahmen der Erforschung heterogener natürlicher und künstlicher komplexer Silikatsysteme . . . . .	226
4. Petrologische Probleme der homogenen Schlackenschmelzflüsse . . . . .	231
Literaturverzeichnis . . . . .	233
1. Allgemeine und petrographische Literatur . . . . .	233
2. Schlackenliteratur . . . . .	234



## Vorbemerkung

Unter dem Titel „Schlackenforschung als Grundlage der Erforschung petrologischer Probleme“ reichte der Verfasser der Universität Köln eine Habilitationsschrift ein, die am dortigen Geologisch-mineralogischen Institut entstanden war und das genannte Problem auf Grund seiner historischen Entwicklung, seiner Methodik und zahlreicher neuer experimenteller Befunde zusammenfassend behandelte. Da aus verschiedenen Gründen eine Gesamtdrucklegung der umfangreichen Arbeit nicht möglich war, die Veröffentlichung in mehreren Teilen jedoch die Verselbständigung und Ergänzung derselben wünschenswert machte, wurde die Arbeit einer Umarbeitung unterzogen, deren erster, allgemeiner Teil hiermit erscheint. Die Veröffentlichung der experimentellen Daten nach Befunden der Literatur und eigener Untersuchungen erfolgt fortlaufend an anderer Stelle, zusammen mit den Ergebnissen seitheriger Untersuchungen des Verfassers.

## A. Einleitung

### Motiv und Aufgabe der Arbeit

Die Petrologie der Eruptivgesteine, als Lehre von der Entstehung der Erstarrungsgesteine aus dem Magma, nimmt ihre Beweisstücke nur zum kleinsten Teil aus der unmittelbaren Beobachtung, z. B. aus dem Erstarrungsvorgang eines vulkanischen Lavastromes in der Natur. Ihre wichtigste Stütze sind vielmehr Laboratoriumsexperimente an Silikatmischungen. Die Übertragung solcher Versuchsergebnisse auf die Deutung der Naturvorgänge bedient sich der Analogieschlüsse und stützt sich dabei auf das außerordentlich reiche Beobachtungsmaterial der Petrographie. Daher ist der Aufschwung, den die petrologische Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten genommen hat, wesentlich mit den Erfolgen physikalisch-chemischer Untersuchungen der Gleichgewichte an Silikaten verbunden, an denen die Forscher des Geophysikalischen Laboratoriums in Washington hervorragenden Anteil haben.

Unbeschadet der bewundernswerten Leistungen dieser Experimentaluntersuchungen sind wir aber gerade in neuester Zeit mehrfach und von berufenster Seite auf die natürliche Einschränkung der Möglichkeit und Durchführbarkeit solcher Untersuchungen aufmerksam gemacht worden (ERTEL, Lit. (9), GOLDSCHMIDT (15), NIGGLI (23)). Auf Grund solcher Anregungen hat der Verfasser versucht (18), die Methodik der chemischen Erforschung der Silikate und Silikatgemische im Zusammenhang und im Vergleich mit der allgemeinen chemischen Forschungsmethodik darzustellen und dabei besonders den Einfluß jener wichtigen methodischen Neuerungen zu untersuchen, die in den letzten 5—10 Jahren den Experimentalbereich der silikatchemischen Forschung wesentlich umgeformt und erweitert haben. Dabei erweist sich, daß auch heute noch der Forschungsbereich der synthetischen Silikatchemie mehr als andere Zweige der synthetischen Chemie von äußeren Bedingungen, nämlich dem Erfordernis ungewöhnlicher apparativer

Aufwendungen, oder durch das außerordentliche Maß experimenteller Schwierigkeiten eingeengt bleibt. Bei einer solchen Sachlage ist es wohl berechtigt, im Hinblick auf eine Erweiterung der experimentellen Basis der petrologischen Forschung weitere Wege zu suchen und auf ihre Durchführbarkeit zu prüfen. NIGGLI (23, 26) hat sich grundsätzlich und wiederholt dahin geäußert, daß es gleichgültig sei, von welcher methodischen Seite her diese Erweiterung erfolge, und dabei vor der zu einseitigen Bevorzugung der Gleichgewichtsstudien an Stelle einer dynamischen Betrachtung, unter Betonung der Reaktionen, gewarnt. Es liegt daher nahe, zuerst einen Forschungszweig in Frage zu ziehen, der schon ebenso lange der Förderung petrologischer Probleme dient, als es eine wissenschaftliche Erforschung der Eruptivgesteine und ihrer Entstehungsvorgänge gibt, etwa seit dem Beginn des 19. Jahrhunderts. Es ist dies die Erforschung der bei technischen Prozessen entstehenden Silikatschlacken, ihrer Kristallisationsvorgänge und Kristallisationsprodukte.

Eigenartigerweise ist dieser Erforschungszweig — wohl nicht zuletzt unter dem Eindruck der glanzvollen Leistungen der Silikatsynthese — in den letzten Jahrzehnten nicht unerheblich zurückgetreten, obwohl es auch in dieser Zeit nicht an Hinweisen auf seine petrologische Bedeutung oder an Beispielen unmittelbarer Anwendung seiner Ergebnisse auf geochemische Probleme fehlt.

Was aber dennoch zu einem erneuten Versuch ermutigt, ist die Tatsache, daß gerade durch die Schlackenuntersuchungen von I. H. L. VOGT (128, 129) die Gültigkeit der physikalisch-chemischen Gleichgewichtslehre für die Silikatschmelzen erstmalig in vollem Umfange erwiesen wurde, und daß damit die unbestrittene Grundlage für die späteren synthetischen petrologischen Untersuchungen des Geophysikalischen Laboratoriums gelegt wurde (vgl. (27) Einleitung!).

Den unmittelbaren Anlaß zu einer neuerlichen Erörterung des Vergleiches solcher magmatischer und nichtmagmatischer Silikatsysteme entnimmt der Verfasser dem Umstand, daß ihm durch einige neuartige chemische und mineralogische Befunde aus dem Bereich der Schlackenbildungen eine wesentliche Erbreiterung der stofflichen Vergleichsbasis beider Gebiete gelang (82, 83), über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird.

Bei einem solchen Unternehmen wird man sich zunächst darüber Rechenschaft geben, inwieweit das im Schrifttum schon niedergelegte Material auch der neuen Problemstellung dienlich sein kann. Eine Übersicht über das Schrifttum der mineralogischen Schlackenforschung ist ohnedies wünschenswert, da seit ihrer letzten zusammenfassenden Darstellung durch I. H. L. VOGT (129) nunmehr über 30 Jahre verflossen sind.

Neben diesen Arbeiten mit mehr oder weniger mineralogischen Zielsetzungen hat der Verfasser weiterhin auch das seither außerordentlich angewachsene technische Schrifttum über Schlackenforschung berücksichtigt und auf seine Beziehungen zum behandelten Problem kritisch durchgesehen. Nur ein kleiner Teil der so insgesamt geprüften Schriften — es wurden über 300 wissenschaftlich z. T. sehr ungleichwertige und an außerordentlich verstreuten Stellen erschienene Arbeiten durchgesehen — wird im folgenden ausdrücklich angeführt, soweit er unmittelbare Tatsachenunterlagen für das hier gestellte Problem lieferte. Auf weitere technische Untersuchungen mit reichlichen Messungsergebnissen wird im Schlußteil hingewiesen, weil sie bei einer künftigen Erbreiterung und Vertiefung der Problemstellung in der vergleichenden Schlackenforschung wichtiges Tatsachenmaterial zur Auswertung zu bieten versprechen.

## **B. Hauptteil**

### **I. Die Entwicklung der Schlackenforschung mit Berücksichtigung der Probleme der magmatischen Mineral- und Gesteinsbildung**

Zusammenstellungen über die Ergebnisse mineralogischer Schlackenuntersuchungen sind schon mehrfach und in großer Vollständigkeit gegeben worden (47, 63, 66, 72, 72a, 79, 87, 100). Zuletzt sind in DOELTERS Handbuch der Mineralchemie (8) noch einmal alle hierher gehörigen Einzeldaten niedergelegt worden.

Der wesentliche Gesichtspunkt dieser Übersichten außer denjenigen von I. H. L. Vogt ist indessen stets die Feststellung der Entstehung bestimmter einzelner Mineralien aus Schlackenschmelzflüssen, und ihr Vergleich mit den Versuchen der Synthese dieser Mineralien durch Laboratoriumsexperimente. Demgegenüber betont der nachfolgende Überblick diejenigen Züge dieses Forschungszweiges, die sich speziell auf die Frage der Bildung der Schlacken und Eruptivgesteine als der Mineralgemeinschaften beziehen und dadurch Vergleichsmöglichkeiten mit der Bildung der Eruptivgesteine selbst bieten sollen.

#### **1. Die Erforschung monomineralischer und anchimonomineralischer Schlacken im 19. Jahrhundert**

Den Auftakt der Erforschung künstlicher „Gesteine“ bilden die klassischen Versuche des Engländers JAMES HALL (16) vom Jahre 1798 (veröffentlicht 1805), in denen er zeigte, daß aus künstlich aufgeschmolzenem Basalt bei Abkühlung unter geeigneten Bedingungen kein glasiges, sondern wieder ein basaltähnliches, steiniges Produkt entsteht. Damit war der Beweis erbracht, daß zur Entstehung solcher



Gesteine keine besondere Naturkraft nötig war, wie damals allgemein angenommen wurde, sondern daß diese Kräfte durchaus im Bereich bekannter chemischer und physikalischer Naturvorgänge lägen.

Durch diese und zahlreiche weitere Versuche und Beobachtungen auch anderer Forscher wurde man darauf aufmerksam, daß auch die bei der Gewinnung der Metalle, besonders des Eisens, sich bildenden Schlackenschmelzflüsse und ihre Erstarrungsprodukte den natürlichen vulkanischen Laven bzw. anderen Eruptivgesteinen glichen. Die Ansicht, daß sich eine bestimmte Gesteinsgruppe, die vulkanischen Gesteine, überhaupt auf dem Wege des Schmelzflusses bildeten, wurde dadurch besonders gestärkt, daß es bald gelang, unter den Schlackenbildungen Kristallarten festzustellen, die sowohl kristallographisch wie chemisch den wichtigsten in solchen Naturgesteinen gefundenen Mineralien glichen. Mit Recht erkannte man daher in dem Studium solcher Schlackenmassen, die aus dem Schmelzfluß entstanden waren, die Möglichkeit, den Bildungsvorgang der Mineralien der Eruptivgesteine aus Analogieschlüssen zu ergründen, da dieser selbst der Untersuchung nicht zugänglich war.

In der Folge sehen wir daher eine ganze Reihe namhafter Chemiker und Mineralogen während des 19. Jahrhunderts mit der Erforschung kristalliner Schlackenbildungen beschäftigt. Diese Arbeiten stellen aber nur einen Ausschnitt, wenn auch einen sehr wichtigen Ausschnitt jener Untersuchungen dar, die sich auf alle Kristallbildungen anorganischer Verbindungen beziehen, die überhaupt im Zusammenhang mit Hüttenprozessen, also bei hohen Temperaturen verlaufender technischer Prozesse, beobachtet wurden. Diese brauchen bis auf die Bildungen silikatischer Schlacken hier nicht berücksichtigt zu werden. Aber auch für die Untersuchung der Schlackengebilde lohnt es nicht, hier Einzeldaten des außerordentlich reichen Untersuchungsmaterials in der Reihenfolge ihrer Entdeckung und Bearbeitung zu geben. Denn ein System, ein gedanklicher Aufbau steckt in der Abfolge dieser experimentellen Untersuchungen nicht darin, weil sie sich fast ausschließlich auf „Zufallsbildungen“ bezogen, denen indessen mit außerordentlichem Fleiße nachgespürt wurde.

Einzeldaten möge man daher aus den schon oben angeführten Zusammenstellungen entnehmen, die hier nur noch einmal in ihrer zeitlichen Abfolge genannt werden. Bemerkenswert ist dabei, daß es bis zu VOGTS Arbeiten eine eigentliche Schlackenliteratur nicht gibt: HAUSMANN 1817 (72), KOCH 1822 (79), MITSCHERLICH 1822 (100), HAUSMANN 1854 (72a), GURLT 1857 (66), K. C. V. LEONHARD 1858 (87), C. W. C. FUCHS 1872 (63), FOUQUÉ-MICHEL-LÉVY 1882 (12), BOURGEOIS 1884 (47), und zuletzt die Arbeiten von VOGT.

Es genügt hier, die allgemeine Kennzeichnung dieser Arbeiten zur Schlackenforschung zu geben und ihre gedankliche Verbindung

und Leistung zu zeigen. Sie wird besonders deutlich durch den Titel der Arbeit von K. C. v. LEONHARD ausgedrückt: „Hüttenerzeugnisse und andere auf künstlichem Wege gebildete Mineralien als Stützpunkte geologischer Hypothesen“. Hier zeigt sich klar die Tendenz der Forschungsrichtung, und bestätigt die Tatsache, daß diese Untersuchungen nicht technisch-wirtschaftlichen Zielen dienen, z. B. der Erforschung des Hüttenprozesses zur technischen Verbesserung seiner Schlackenführung, usw. Sie stehen damit in einem bemerkenswerten Gegensatz zu der Entwicklung der Schlackenforschungen der letzten Jahrzehnte, deren Schwerpunkt durch die Fragestellung nach praktisch-technischer Auswertung bestimmt ist. Demgegenüber dienen also die genannten älteren Untersuchungen einer rein wissenschaftlichen Aufgabe, die der Förderung mineralogischer und geologischer Probleme gewidmet ist.

Die Forschungsweise selbst, der Ansatzpunkt der Schlackenuntersuchungen, ist dadurch gekennzeichnet, daß sie sich fast ausschließlich auf die mit freiem Auge erkennbaren Kristallbildungen beziehen, zumal wenn diese durch Größe oder kristallographische Ausbildung auffielen. Ihre Untersuchungsobjekte waren daher fast ausschließlich Kristallbildungen, die sich im Innern größerer Schlackenmassen an den Wänden ihrer Hohlräume, sogenannter Lunkern gebildet hatten. Denn nur solche Produkte konnten, wie es damals üblich war, durch Goniometermessungen identifiziert und zur chemischen Einzeluntersuchung herangezogen werden.

Erfahrungsgemäß aber bilden sich derartige Kristallisationen „trockener“ Schmelzen ganz bevorzugt aus solchen Schmelzflüssen, die der Zusammensetzung der betreffenden Kristallart entweder nahekommen oder überhaupt weitgehend damit übereinstimmen. Es ist danach wohl verständlich, daß der Sprachgebrauch jener Zeit den Begriff Schlacke gleichbedeutend mit Schlackenmineral verwendet, ein Wortgebrauch, der heute noch nachwirkt, vgl. (63, 113), (119, 75).

Wie eng überhaupt beide Gebiete durch diese Forschungsweise miteinander verknüpft worden sind, zeigt die Tatsache, daß bis zu den neueren Auflagen der Lehrbücher der Mineralogie die Schlackenmineralien stets in diesen mitbehandelt worden sind, und daß erst mit der schärferen Beachtung der Definition des Begriffes „Mineral“ die Verwendung dieses Wortes für Schlackenbildungen aus den Lehrbüchern verschwindet (NIGGLI (25)), was durchaus logisch ist. Daneben ist aber die erhebliche Berücksichtigung der Schlackenbildungen und sonstiger „Zufallsbildungen“ silikatischer Kristallarten in DOELTERS Handbuch der Mineralchemie wohl zu beachten (8). Es wird daher wegen der historisch gewordenen gleichlaufenden Entwicklung beider Forschungszweige, durch die eine eigene Wortprägung für die so ungemein charakteristischen Kristallbildungen aus Schlacken versäumt worden ist, nicht leicht möglich sein, im Sprachgebrauch einer Schlackenuntersuchung das Wort „Mineral“ (= Schlackenmineral) vollends zu entbehren.

Insgesamt sehen wir in diesem älteren Abschnitt mineralogischer Erforschung der Schlacken den Schwerpunkt der Untersuchung auf

die Erkennung und Kennzeichnung immer neuer Einzelminerale verlegt, die irgendeine Verwandtschaft mit natürlich gebildeten Mineralien haben und durch den Nachweis ihrer Bildung in Schlackenschmelzflüssen auch ein Licht auf die mögliche Entstehung ihrer natürlichen Vorbilder werfen sollen. Gar oftmals ist ihre Beobachtung in Schlacken dann der Anreiz zu ihrer gesonderten künstlichen Synthese im Laboratorium gewesen.

Bei dieser einseitigen Blickrichtung und Problemstellung ist es nicht verwunderlich, daß die Erscheinung einer Schlacke als Ganzes, als Mineralassoziation, kaum zum Gegenstand der Untersuchung gemacht wird. Aus diesem Grunde wird auch die Bedeutung einer Erscheinung nicht erkannt, die offenbar von weitester Verbreitung im Bereich der basischen Schlacken ist. Das ist die Bedeutung der sog. Interpositionen, der Einschlüsse fremder Kristallarten in den großen und schnellwachsenden Kristallen der am häufigsten untersuchten Schlackenmelilithe und Olivine. In der Tat sind diese Einwachsungen nicht als Verunreinigungen, sondern als Gemengteile eines „Gesteins“ aufzufassen, in welchem 1. eine Kristallart in stark überwiegender Menge vorhanden und 2. diese durch eine derartige Kristallisationskraft ausgezeichnet ist, daß sie in ganz wenigen Individuen wächst und dabei ihre Partner einfach umschließt. Daraus resultieren charakteristische Strukturen, die mit den sog. poikilitischen Verwachsungen gewisser Mineralien von Ergußgesteinen, von Kontaktfelsen usw. verwandt sind.

Es ist dies eine Eigentümlichkeit der Schlackenbildungen, die wir auch bis ins neueste Schrifttum über solche Schlacken verfolgen können. Außer den zahlreichen, von F. RÜSBERG (110) behandelten Fällen bietet die Arbeit von F. ANGEL (39) hierfür ein besonders interessantes Beispiel, die den bezeichnenden Titel trägt: „Über eine besonders schön kristallisierte alpenländische Hochofenschlacke (Melilith-Schefferit-Olivin)“.

Ausgangspunkt dieser Untersuchung ist die zufällige Beobachtung von gut ausgebildeten, zentimetergroßen Melilithkristallen in einem Hohlraum einer Schlacke unbekannter Herkunft. Ein Lichtbild zeigt die aufgewachsenen Kristalle, und eine schematische Zeichnung gibt das Gefüge dieser Kristalle im Dünnschliff wieder. Diese äußerlich kompakt erscheinenden und von gut ausgebildeten Flächen begrenzten Kristalle erweisen sich dennoch unter dem Mikroskop als Skelette von recht lockerem Gefüge.

Die mikroskopische Untersuchung zusammen mit der Berechnung der chemischen Analyse erweist, daß in diesen „Kristallen“ in Wirklichkeit ein sehr feinkristallines Aggregat mehrerer Kristallarten vorliegt, die von einheitlichen Skeletten großer Melilithkristalle umschlossen werden. Dagegen treten in der dichten Grundmasse dieser



„Schlacke“ kleine verrundete Melilithindividuen im Gemisch mit den anderen Kristallarten auf. —

Durch die Beschäftigung mit Schlacken, die vorwiegend aus einer Kristallart bestanden, war in dem ersten Abschnitt der Schlackenforschung bis etwa in die 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts der Vergleich ihrer Bildungsbedingungen gerade mit denjenigen der wichtigsten Eruptivgesteine sehr eingeeengt. Auch zur Erörterung der Mineralbildungen monomineralischer Gesteine in der Natur konnten sie nur wenig herangezogen werden (VOGT 1908, Lit. 33), da sie mit jenen zu wenig chemische und mineralogische Übereinstimmung zeigten.

Insgesamt fehlen nach obigem in dem ersten Abschnitt der vergleichenden Schlackenforschung solche Arbeiten, in denen die Schlacken als Paragenesen, als Zusammenbildungen oder gar als gesetzmäßige Zusammenbildungen von Schlackenmineralien behandelt werden. Um so beachtenswerter ist ein früher Versuch von H. VOGEL-SANG (1864), dem wir überhaupt eine Reihe sehr scharfsinniger Arbeiten über petrographische Probleme verdanken, aus der Beobachtung von schmelzflüssiger Erstarrung und daraus resultierenden Strukturen zu Erkenntnissen über ähnliche Vorgänge bei der Bildung natürlicher Gesteine zu gelangen. Mit Absicht führen wir diese Arbeit hier mit vollem Titel an, da sie von VOGT nirgends genannt zu sein scheint: „Über die mikroskopische Struktur der Schlacken und über die Beziehungen der Mikrostruktur zur Genesis der krystallinischen Gesteine“ (125). Ein positives Ergebnis war diesem Versuch wegen der unglücklichen Wahl der Vergleichsstücke (unvollkommen kristallisierte basische Schlacken und körniger Granit) noch nicht beschieden, zum Teil wohl auch wegen der Unvollkommenheit der damaligen mikroskopischen Untersuchungsmethode (ohne polarisiertes Licht). Aber schon das nächste Werk dieses interessanten Forschers: „Die Kristalliten“ von 1875 (126), hat die unvollkommenen Kristallbildungen glasig erstarrter Schlacken so eingehend behandelt, und mit so enger Beziehung zu den entsprechenden Bildungen natürlicher Gesteinsgläser, daß die von ihm geschaffene Nomenklatur auch heute zum anerkannten Bestandteil der Petrographie gehört (vgl. die Begriffe Sphärolithe, Globulite, Margarite usw.).

## 2. Die Untersuchungen I. H. L. VOGTS über Mineralparagenesen in Schlacken und ihre Bedeutung für die Erkenntnis physikochemischer und petrologischer Gesetzmäßigkeiten

Wie so oft in der Geschichte der Naturwissenschaften durch die Einführung einer neuen Untersuchungsmethodik Schwerpunkt und Ziel eines Forschungszweiges verschoben werden, so bedeutete auch für die Gesteinskunde die Einführung der Untersuchung mittels des

Polarisationsmikroskopes (1870) eine Umwälzung, durch die nunmehr die Gesteinsbeschreibung zum riesig anschwellenden Hauptbestandteil derselben wurde (28). Wenngleich das neue Forschungsgerät auch der nun auflebenden Synthese künstlicher Gesteine dienlich war, indem jetzt auch diese meist feinkristallinen Produkte optisch identifiziert werden konnten (12), so bedauert MOROZEWICZ doch schon 1899 (22, S. 1ff.), daß hinter der beschreibenden Gesteinskunde der chemisch und genetisch forschende Zweig derselben nunmehr so stark zurücktreten müsse. Schon vorher führt A. LAGORIO (19) gegen die aus der Mikroskopie der Eruptivgesteine abgeleitete „Ausscheidungsregel“ H. ROSEBUSCHS, bei aller Betonung seiner Hochachtung vor diesem Meister der Petrographie, Beobachtungen an, die kurz zuvor I. H. L. VOGT, in einem Erstlingswerk über die Kristallisation der Schlackenmineralien (127) gewonnen hatte, und die den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes der physikalischen Chemie besser entsprachen.

In der Tat, in der Hand dieses jungen Assistenten der Hüttenkunde und Schülers von BRÖGGER, wurde das Polarisationsmikroskop zu einem überaus wertvollen Hilfsmittel zur Ergründung der Ausscheidungsgesetze von Silikatschmelzen künstlicher Art: VOGT tat einen sehr glücklichen Griff, als er zu diesen Untersuchungen an technischen Schlackenmassen auch noch diejenigen Schmelzprodukte heranzog, die R. ÅKERMAN (38) eben den Hochofenschlacken, unter gewissen Vereinfachungen ihrer chemischen Zusammensetzung, nachgebildet und zur Untersuchung ihrer totalen Schmelzwärmen verwendet hatte (128, 129).

An diesem Material zeigte VOGT erstmalig, daß die Silikatsmischungen mit minimaler totaler Schmelzwärme zugleich denjenigen entsprächen, die den „Individualisationsgrenzen“ im Gemisch dieser Silikatverbindungen nahe liegen. Damit war grundsätzlich erkannt, daß das Gesetz der Schmelzpunkterniedrigung auch für Silikate Geltung habe, und ebenfalls das eutektische Schema der Erstarrung der Silikatgemische. VOGT ist weiterhin der erste unter den zahlreichen Silikatforschern, der aus der Untersuchung der Schlacken und künstlicher Silikatgemische ein „Zustandsdiagramm“ eines polynären Systems von Silikaten, nämlich des Systems  $\text{SiO}_2$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{Mg(Fe)O}$  ableitete, wenn auch in einer anderen als der heute üblichen Darstellungsform (127, S. 274).

Die Erkenntnisse VOGTS aus Schlackenforschungen, die den Ansichten einiger führender Petrographen um Jahrzehnte vorausgingen, sind von folgenswerter Bedeutung für die experimentelle Erforschung petrologischer Probleme geworden. Sie eröffnen einen neuen Abschnitt dieses Forschungszweiges, der durch die seit 1903 durchgeführten synthetischen Untersuchungen des Geophysikalischen Institutes hauptsächlich gekennzeichnet ist. Nachdem wir uns auf Grund dieser Arbeiten inzwischen an die schweren Anforderungen neuzeit-

licher exakter Gleichgewichtsuntersuchungen gewöhnt haben, erscheint es kaum noch glaublich, daß Vogt die erwähnten Gesetzmäßigkeiten mit so unvollkommenen Forschungsmitteln derart sicher erkennen konnte. Sind doch fast alle von ihm angewandten Untersuchungsmethoden inzwischen stark verbessert und ausgebaut und manche der von Vogt angewandten Hilfsmittel als geradezu fehlerhaft erkannt worden. Wenn weiterhin auch einige Schlußfolgerungen der Vogtschen Untersuchungen, insbesondere die Bedeutung des eutektischen Erstarrungsschemas für die Bildung gewisser Naturgesteine wie etwa des Granits, inzwischen ebenfalls als verbesserungsfähig erwiesen wurden, so müssen wir die überragenden theoretischen Erfolge dieses Mannes ganz besonders seinem intuitiven Scharfsinn und seiner besonderen Beobachtungsgabe zuschreiben.

Seit der ersten Arbeit von Vogt, insbesondere auch seit der zusammenfassenden Arbeit „Die Silikatschmelzlösungen“ von 1903, stehen alle seine zahlreichen Arbeiten über die Bildung der Eruptivgesteine aus Schmelzflüssen in engster Beziehung zu seinen Forschungen und Ergebnissen an Schlacken. Neben den Prinzipien der Auskristallisation der Silikatmineralien aus Schmelzflüssen, hat Vogt noch ein weiteres Prinzip aus Schlackenforschungen abgeleitet, das von hohem Werte für die Erkenntnis der Bildung liquidmagmatischer Erzlagerstätten ist. Er wies nämlich überzeugend die wenn auch geringe gegenseitige Mischbarkeit silikatischer und sulfidischer Schmelzlösungen nach und zeigte zugleich die Abhängigkeit dieser gegenseitigen Löslichkeit von Chemismus und Temperatur (131). Nicht nur für unsere Anschauungen über die Genese magmatischer Erzlagerstätten, sondern gar für die Anschauungen über den Aufbau des Erdkörpers aus Metallkern, Sulfid- und Silikatschale, sind diese aus Schlackenforschungen gewonnenen Erkenntnisse grundlegend (vgl. 13, 14).

Es fällt indessen auf, daß Vogt in seiner späteren größeren Abhandlung „Magmatic differentiation of igneous rocks“ (1922/23 (34)) keinerlei neue Untersuchungsergebnisse und Beispiele aus dem Bereich der Kristallisation der Schlackenschmelzflüsse mehr bringt (mit einer Ausnahme auf S. 233 dieses Werkes!), obwohl die Arbeit im übrigen in allen Teilen Bezug nimmt auf die Ergebnisse der Schlackenforschungen. Es entspricht dies der Tatsache, daß in diesem Zeitabschnitt allgemein die Intensität der mineralogischen Schlackenforschung geringer ist, wie in folgendem Abschnitt gezeigt wird.

### 3. Forschungen zur Konstitution kristalliner Schlacken seit 1900

Kennzeichnend für die Forschungen zur Schlackenkonstitution seit den letzten 30 Jahren ist die Tatsache, daß ihr die Linie fehlt, die Vogt in 20-jähriger Arbeit entwickelt und auf das petrologische Ziel



eingestellt hat. Zunächst einmal ist die Zahl der rein wissenschaftlichen Zielen dienenden Beiträge mineralogisch-chemischer Forschung zu Schlackenproblemen während des genannten Zeitraumes nicht eben groß. Dazu sind sie auch fast ohne Beziehungen zueinander: Es sind zumeist wieder Untersuchungen von „Zufallsbildungen“. In dem Studium der Mineralbildung künstlicher Silikatschmelzen übernimmt nunmehr die Methode der exakten Gleichgewichtsuntersuchungen einfach zusammengesetzter Silikatsysteme, von den Forschern des Geophysikalischen Laboratoriums entwickelt und planmäßig durchgeführt, die Hauptaufgabe der petrologischen Forschung. Der Begriff der Petrologie als der physikalisch-chemischen Gesteinsbildungslehre wird in dieser Zeit geprägt (1).

Diese synthetischen Untersuchungen dienen bewußt gleichzeitig der Petrographie als Grundlage wie auch der gesamten Silikatindustrie. Unter ihrer Anregung nimmt besonders eine Gruppe von Untersuchungen über die „Konstitution“ der Schlacken zu, die zu technischen und wirtschaftlichen Zielen angesetzt und im technisch-wissenschaftlichen Schrifttum veröffentlicht werden.

Dabei gewöhnt man sich daran, worauf L. KOCH (81) hinwies, seit der Untersuchung des Dreistoffsystems  $\text{SiO}_2\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3$  durch RANKIN (27) alle Konstitutionsbetrachtungen über Eisenhochofenschlacken und sogar andere metallurgische Schlacken (vgl. VÖLKER (132) auf der Basis dieses Systems auszuführen<sup>1)</sup>. Dieses System wird im technischen Schrifttum zum „Dreistoffsystem“ schlechthin, und zur maßgeblichen Grundlage der Schlackenprobleme, die sich damit von den Problemen der magmatischen Gesteinsbildungen zu entfernen scheinen. Nachdem aber schon I. H. L. VOGT gerade das Zustandsdiagramm des Systems  $\text{SiO}_2\text{—CaO—Mg(Fe)O}$  (127, 129) aus Schlackenbeobachtungen deduktiv abgeleitet hatte, zeigte L. KOCH neuerdings wieder (ebenda), daß auch auf Grund der heutigen mittleren chemischen Zusammensetzung der Hochofenschlacken dieses System mit größerer Berechtigung zur Grundlage ihrer Konstitutionsbetrachtung genommen werden könne als das System  $\text{SiO}_2\text{—CaO—Al}_2\text{O}_3$ . Das erstere System steht aber zugleich der Zusammensetzung und den Mineralbildungen natürlicher basischer Eruptivgesteine näher, womit die alte Verknüpfung beider Forschungszweige, der Petrographie und der Schlackenkunde, wiederhergestellt ist.

Es wäre danach an der Zeit, daß die mineralogische und petrographische Disziplin ihren vollen Anteil an der Konstitutionserforschung der Schlacken wieder aufnimmt, zu der sie eine leistungsfähige Untersuchungsmethodik, an modernen Aufgaben der Petro-

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme, auf die der Verf. inzwischen aufmerksam wurde, vgl. bei HOLLMANN (78).

graphie entwickelt, schon mitbringt. Es ist jedoch nicht möglich, nach diesen Methoden das inzwischen schon aufgehäufte Material technischer Analysendaten für eingehendere Konstitutionsfragen auszuwerten, da dafür das Material zu ungleichwertig und ganz allgemein die Qualität der chemischen Analysen nicht ausreichend ist (vgl. weiter unten!). Aus diesem Grunde kann hier von einer Anführung auch einzelner dieser Schriften abgesehen werden (Literatur bei L. KOCH (81)).

Von Interesse ist es andererseits, einen Überblick über die eigentlich mineralogischen Beiträge zur neueren Schlackenforschung seit VOGT sowie über ihre Beziehungen zu petrologischen Problemstellungen zu geben. Zunächst ist auf eine Arbeit von H. BÄCKSTRÖM (1890 (40)) zurückzugreifen, da sie bei VOGT (129) nicht angeführt zu sein scheint: „Über angeschwemmte Bimssteine und Schlacken der nordeuropäischen Küsten“. Sie erörtert das in unserem Zusammenhange interessante Problem, ob durch rein petrographische und chemische Untersuchung solcher Zufallsfunde die Frage zu entscheiden sei, ob dabei eine künstliche oder eine natürliche, d. h. vulkanische Schlackenbildung vorliege. Denn es gebe immerhin magmatische Gesteine einer chemischen Zusammensetzung, die der Analyse einer der Schlacken nahekomme, wenn sie auch bisher nur in der Form körnig-kristalliner Tiefengesteine, nicht jedoch von Oberflächenenergüssen her bekannt seien. Gleichwohl gelingt in der angeführten Untersuchung die Zuordnung der Funde zu den künstlichen Schlacken auf Grund der Feststellung einiger Eigentümlichkeiten der Struktur und der Beimengung von Schwermetallsulfiden, wie sie später von LOEWINSON-LESSING zusammenfassend gekennzeichnet werden (s. u.). In jüngster Zeit wurde die Frage der Herkunft solcher angeschwemmter Schlacken nochmals von D. BELJANKIN (41) angeschnitten bei der Untersuchung von Schlacken, die an der Küste der Halbinsel Kola gefunden wurden.

Im allgemeinen aber beschäftigen sich die neueren mineralogischen Arbeiten über Schlacken mit einzelnen daraus isolierten Mineralien, ihren kristallographischen, kristalloptischen und z. T. auch chemischen Kennzeichen, also ähnlich wie die Arbeiten des vorhergehenden Jahrhunderts. Häufiger Gegenstand der Untersuchung ist dabei wieder der in großen Kristallen auftretende Melilith. Hier ist zunächst die Arbeit von F. ZAMBONINI (134) zu nennen, die auf einem Funde von W. STAHL (119) beruht. F. RÜSBERG (110), vgl. auch (51), bringt in einer Dissertation eine Reihe chemischer Daten von Schlackenmelilithen in Verbindung mit zahlreichen optischen und kristallographischen Daten. C. HLAWATSCH (74) studierte sehr eingehend in Theorie und Experiment die anormalen Interferenzfarben an einigen Schlackenmelilithen, von denen infolge zu geringer Substanzmenge leider keine ausführliche chemische Analyse angefertigt werden konnte.

Dagegen gelang es K. HOFMANN-DEGEN (77) auf Grund sehr eingehender und sorgfältiger chemischer und optischer Untersuchungen, aus der Reihe der „Melilithe“ eine besondere Gruppe der „Justite“ herauszustellen und zu kennzeichnen, die z. B. in dem Mineral Hardystonit einen charakteristischen Vertreter hat.

Die interessante Untersuchung von F. ANGEL über eine Melilithschlacke (39) wurde schon früher (S. 202) in anderem Zusammenhang erwähnt. Außer durch ihre wertvollen paragenetischen Angaben ist sie dadurch bemerkenswert, daß in ihr erstmalig im Schlackenschrifttum<sup>1)</sup> der Chemismus von Schlacken und Schlackenmineralien in NIGGLI-Werten dargestellt wird, um den Vergleich mit ähnlichen natürlichen Bildungen durchzuführen, ein Verfahren, daß L. KOCH später (83) ganz allgemein, nach Einführung gewisser zweckmäßiger Abänderungen, hierfür empfahl.

Zuletzt brachte R. GALOPIN (64) eine Reihe optischer Meßdaten von Melilithen aus Schlacken von z. T. deutscher Herkunft, jedoch völlig ohne chemische Analysen der untersuchten Kristallbildungen. Insgesamt liegt aus diesen Arbeiten noch keine erschöpfende Erforschung der Schlackenmelilithe und ihres Variationsbereiches vor, eine Untersuchung, die bei der zentralen Bedeutung des Melilithes für den Kristallisationsverlauf der Hochofenschlacken (83) sehr erwünscht wäre. Andererseits wird auch in keiner dieser Arbeiten ein mehr als hinweisender Vergleich zu den Melilithbildungen der natürlichen Eruptivgesteine gezogen. In den Konstitutionsbetrachtungen z. B. von F. MACHATSCHKI (21) über den natürlichen Melilith werden daher auch keine Vergleiche mit den Schlackenbildungen erwähnt, weil die dazu notwendigen Unterlagen eben noch fehlen.

Nicht wenige Arbeiten beschäftigen sich ferner mit der Untersuchung von Gliedern der Olivingruppe, die zu den häufigsten und auffälligsten Bestandteilen kristalliner Schlacken gehören. Auch hierzu lieferte F. RÜSBERG einen größeren Beitrag. Weitere sorgfältige Bestimmungen verdanken wir K. HOFMANN-DEGEN sowie F. ANGEL in den schon angeführten Arbeiten (s. o.).

F. HALLIMOND (70) gab eine kurze Kennzeichnung von Monticellit aus der Mischerschlacke eines Stahlwerks, N. A. TOROPOFF eine solche von Fayalitschlacke (122).

Sehr eisenreiche Schlackenolivine wurden von W. BERGT (44) aus einigen vor- und frühgeschichtlichen Schlacken beschrieben. A. W. MOSKWIN (101) untersuchte kürzlich Tephroit aus ebenfalls vorgegeschichtlichen Schlacken. Wohl in kaum einer dieser Arbeiten fehlen

<sup>1)</sup> P. NIGGLI selbst führt schon 1923 in den „Gesteins- und Mineralprovinzen“, S. 74, den Chemismus einiger Schlacken zum Vergleich mit demjenigen natürlicher Melilithe in NIGGLI-Werten an.



Hinweise auf die ähnlichen natürlichen Bildungen der verschiedenen behandelten Kristallarten. Aber, von wenigen Ausnahmen abgesehen, ist das durch diese vereinzeltten Arbeiten zusammengebrachte Datenmaterial nicht reich genug, um etwa die neuesten synthetischen Untersuchungen von BOWEN und SCHAIRER (5) über das System  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$  wesentlich zu ergänzen, wozu sie äußerst wertvoll sein könnten. Vielfach sind dazu auch die angegebenen Meßdaten, mangels einer Einordnung der Untersuchungen in ein größeres Problem der Mineralkonstitution, nicht vollständig genug.

Das letztere gilt insbesondere für die Untersuchung von Pyroxenen aus Schlacken, vor allem, nachdem die ersten synthetischen Untersuchungen von BOWEN und SCHAIRER (4) so außerordentlich komplizierte und mit Beobachtungen natürlicher Mineralbildungen noch nicht vollends zu vereinbarende Bildungsverhältnisse gegeben haben. Die wenigen, seit VOGT (129) unternommenen Untersuchungen von Schlackenpyroxen lassen außerdem gar nicht erkennen, welchen erheblichen Anteil die Pyroxene an dem Mineralbestand der Schlacken überhaupt haben.

Über „Augit“ aus Schlacken bringt F. RÜSBERG (111) eine kurze Kennzeichnung mit optischen Daten, jedoch ohne chemische Analysen. C. HLAWATSCH (75) beschrieb 1906 eine Kristallart aus einer Schlacke unbekannter Herkunft, die dem Rhodonit ähnlich war, aber nach ihren Eigenschaften die Kennzeichnung als besondere Spezies, die „Vogtit“ genannt wurde, zu rechtfertigen schien. Sie wurde später von F. HALLIMOND auch in einer sauren Stahlschlacke nachgewiesen (69), und neuerdings von N. L. BOWEN (49) als isomorph mit Wollastonit erkannt. Die Untersuchung des Schlackenminerals lieferte einen sehr interessanten Beitrag zu dem neuerdings wieder aufgeworfenen Problem der chemischen Natur und der wahren Symmetrie des Wollastonits (11), dessen Stellung im Systeme der Silikate schon lange etwas problematisch war. Dagegen scheint die von N. L. BOWEN (48) aus einer Kupferschlacke beschriebene sehr eisenreiche Pyroxenart kein direktes Analogon zu natürlichen Bildungen zu haben, aber ihre Wichtigkeit für die Ergänzung der an natürlichen Bildungen gewonnenen Daten wird nachdrücklich betont!

Als weitere mineralogische Einzelstudien über Schlacken, die mehr oder weniger einen Vergleich mit natürlichen Bildungen enthalten oder zulassen, sind zu nennen der Nachweis von Manganspinellen in ungarischen Hochofenschlacken von J. KRENNER (84), aus neuester Zeit die prächtigen Bilder, die C. W. CARSTENS (54) von Tridymitkristallen aus einer Rohsteinschlacke gab, und auf deren beachtliche Übereinstimmung mit dem in ROSENBUSCHS (28) Physiographie, Bd. I<sup>2</sup>, Taf. III abgebildeten natürlichen Tridymit ausdrücklich hingewiesen wird. Über die Bildung von Melanit in

ausgezeichneten mikroskopischen Kristallen als Kontaktprodukt eines MARTIN-Ofens machte HOLMQUIST (78a) interessante Mitteilungen. Die Kristalle waren entstanden in einer bestimmten engbegrenzten Zone eines Silikatsteines des Ofenfutters, in das der Schlackenschmelzfluß eingedrungen war. Daß auch durch Untersuchung völlig neuartiger technischer Schlackenbildungen noch interessante Beobachtungen von Mineralbildungen gewonnen werden können, zeigte ebenfalls C. W. CARSTENS (53) durch den erstmaligen Nachweis von Perowskit in technischen Schlacken.

Beobachtungen über Anorthit in einer aus der Flugasche der Hamburger Müllverbrennungsanstalt erschmolzenen Schlacke teilte H. MÜLLER mit (102). Eine allgemeinere Bedeutung gewinnen sie durch den Hinweis von L. KOCH (83), vorher (80 u. 82), daß Anorthit ein ganz normaler Bestandteil von Steinkohlen- und damit auch von Müllschlacken und daher von weitester Verbreitung sei. Gerade das Beispiel des im mineralogischen Schrifttum stets als größte Seltenheit unter den Schlackenbildungen angesehenen Anorthits zeigt, daß nicht so sehr die Einzeluntersuchung der Schlackenminerale, als vielmehr ihre Erfassung in ihrer Paragenese die größeren genetischen Zusammenhänge erkennen läßt, die auch für die Übertragung auf petrologische Probleme notwendig ist.

Arbeiten dieser Richtung verzeichnet das neuere mineralogische Schlackenschrifttum indessen nur wenige. Zwei Arbeiten von H. SCHNEIDERHÖHN (114, 115) zeigen die Übertragung der petrographischen Untersuchungsmethodik auf das technisch hochwertige Gebiet der Thomaschlacken und bereiten die synthetischen Studien des ihnen zugrunde liegenden Systems  $\text{SiO}_2\text{—CaO—P}_2\text{O}_5$  vor, da es nicht gelang, die verschiedenen Kristallarten der Schlacke alle aus dieser zu isolieren. Im übrigen sind die Mineralien der THOMAS-Schlacken ohne Analogon unter den Naturbildungen, abgesehen von ihrem gelegentlichen Apatitgehalt.

An besser und gröber kristallisierten metallurgischen Schlacken gelang es C. W. CARSTENS und KR. KRISTOFFERSEN (52), durch chemische Untersuchung der Schlacken und der aus ihnen isolierten Kristallphasen wichtige Einblicke in den Zusammenhang der Bildung und des Chemismus komplex zusammengesetzter Kristallarten aus komplexen Silikatsystemen zu erhalten. In jüngster Zeit endlich führte W. FABER (59) an dem Beispiel einer sehr komplex zusammengesetzten Bleischlacke ein Muster der Übertragung moderner petrographischer Untersuchungsmethoden auf ein schwieriges, aber technisch bedeutungsvolles Problem der Schlackenkonstitution durch.

Welche Bedingungen zu erfüllen sind, um aus Schlackenuntersuchungen Resultate zu gewinnen, die direkt auch auf Probleme der natürlichen Gesteinsbildung zu übertragen sind, zeigte L. KOCH (83)

in einem Referat, das der ausführlichen Veröffentlichung des zugrunde liegenden experimentellen Materials vorangeschickt wurde.

Zum Schlusse endlich ist auf zwei Arbeiten hinzuweisen, in denen das geochemische Problem der Verteilung der Elemente auf die verschiedenen Schalen der Erdkugel an den analogen Produkten des Metallhüttenprozesses studiert wird. So untersuchten G. LUNDE und H. v. FELLEBERG (90) die Jodgehalte der Hochofen- und Kupolofenschlacken einerseits und von metallischem Eisen andererseits, um daraus Anhaltspunkte für die Größenordnung des Verteilungsquotienten des Elementes Jod für die Silikatschale und den Metallkern der Erde zu gewinnen. Einem ähnlichen geochemischen Ziele dienen Untersuchungen von A. CISSARZ und H. MORITZ (55) über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten.

Insgesamt beobachten wir unter diesen mineralogischen Arbeiten eine Reihe solcher, in denen wichtige Probleme der Mineral- und Gesteinsbildung berührt werden. Sie sind jedoch nicht zahlreich genug und stehen untereinander nicht in einem solchen Zusammenhang, daß sie zur Gewinnung größerer Gesetzmäßigkeiten ausreichen würden.

In diesem Zusammenhange interessiert vielleicht noch ein Hinweis auf die zeitliche Verteilung der erwähnten mineralogischen Arbeiten zur Schlackenkonstitution während des betrachteten Abschnittes. Nach den nicht gerade zahlreichen Arbeiten des ersten Abschnittes von 1903–1923 scheinen mineralogische Arbeiten in den Jahren 1922–1928 fast ganz zu fehlen. Für die letztvergangenen 5–8 Jahre verzeichnen wir dagegen wieder einen ganz bedeutenden Anstieg der mineralogischen Tätigkeit zur Schlackenforschung, vor allem aber eine ausgesprochene Vertiefung ihrer Aufgabenstellung und eine erneute Erbreiterung ihrer stofflichen Basis, eine Entwicklung, die zu schönen Hoffnungen für die weiteren Leistungen dieses Forschungszweiges berechtigt.

#### 4. LOEWINSON-LESSINGS Zusammenfassung über Aufgabe und Leistung der vergleichenden Schlackenforschung

Bei der oben gekennzeichneten neuesten Entwicklung der mineralogischen Schlackenforschung erscheint es nicht als Zufall, daß die Frage nach der Aufgabe und Leistung der Schlackenforschung für petrologische Ziele erneut im Zusammenhang gestellt und behandelt wird, und zwar von dem bekannten russischen Petrographen LOEWINSON-LESSING (89). Die Arbeit, die unter dem Titel „Einige Betrachtungen über magmatische und nichtmagmatische Silikate“ im Jahre 1932 erschien, bringt dabei kaum nennenswerte neue Untersuchungsergebnisse aus dem Bereiche der Schlackenbildung, sondern zieht in einem



Überblick ein Ergebnis aus der Gesamtheit der Materialsammlung und der Überlegungen von I. H. L. VOGT vom Jahre 1903 (129). Dabei zeigt es sich, daß trotz der „Gleichartigkeit der die metallurgischen Schlacken und die Eruptivgesteine aufbauenden Elemente“ und trotz einer gewissen Ähnlichkeit ihrer Mischungsverhältnisse gewisse Mineralkombinationen den Eruptivgesteinen fremd sind, die in den künstlichen Bildungen der Schlacken durchaus vorkommen können. Auf diesen Umstand wies schon BOWEN (2), von der Seite synthetischer Experimente herkommend, ebenfalls mit besonderer Betonung hin.

In seinem Überblick kommt LOEWINSON-LESSING ferner mehr, als das bisher, nach einer mehr als 100jährigen Zusammenarbeit der Schlackenforschung mit der Eruptivgesteinsforschung erkannt worden ist, zu dem Ergebnis, daß im einzelnen die chemische Zusammensetzung und der Mineralbestand der Schlacken doch so erhebliche Differenzen zu natürlichen Gesteinen aufweisen, daß sie eine unmittelbare Erörterung eines speziellen Problems der Eruptivgesteinsbildung auf Grund von Schlackenbeobachtungen nicht zulassen. Da diese Abweichungen der Schlackenzusammensetzung von der Zusammensetzung der Eruptivgesteine hier ohnehin erörtert werden müssen, seien die Tatsachen wenigstens z. T. in der von L. gegebenen Zusammenstellung wörtlich angeführt. Es ist dies um so mehr gestattet, als diese Darstellung tatsächlich eine ausgezeichnete Übersicht über die bisherigen stofflichen Grundlagen der Schlackenforschung mit Berücksichtigung petrologischer Probleme vermittelt.

Über die chemische Charakteristik der metallurgischen Schlacken sagt LOEWINSON-LESSING folgendes:

„Nach ihrem Aziditätsgrad gehören die Schlacken meist zu den ultrabasischen und basischen Bildungen; doch gibt es auch Vertreter von neutralen und sauren Gesteinen, z. B. 64,66 % oder 66,1 % Kieselsäure und solche Werte des Aziditätskoeffizienten wie 3,17 oder 3,46 und 3,88. Freilich besitzen die sauren Schlacken gewöhnlich eine emailartige Beschaffenheit, sind also nicht phanerokristallin. Die chemische Eigentümlichkeit der Schlacken liegt also nicht im Aziditätsgrad, sondern in den Wechselbeziehungen zwischen den Oxyden; es kann hierin folgendes hervorgehoben werden:

1. Meistens Fehlen von Alkalien. Unter den ultrabasischen und basischen Eruptivgesteinen gibt es zwar auch solche, die auch keine Alkalien enthalten, wie beispielsweise Peridotite, Pyroxenite, Melilithbasalt, aber neutrale oder saure Eruptivgesteine ohne Alkaligehalt gibt es nicht.

2. Hoher, öfters vom Standpunkt eines Magmas übermäßig hoher Kalkgehalt, gleichzeitig wenig Eisen und gewöhnlich wenig Magnesia. Mehr Mangan als gewöhnlich in den Eruptivgesteinen.

3. Anomalien im Tonerdegehalt und kein Eisenoxyd. Die Mehrzahl der Schlacken ist durch einen vom Standpunkt der Eruptivgesteine zu niedrigen Tonerdegehalt gekennzeichnet. Andererseits gibt es eine kleine Gruppe von Schlacken (Gehlenit-Spinell-Schlacken) mit übermäßig hohem Gehalt an Tonerde, die sich an den Kyshtymitypus anlehnt.

4. Eine Eigentümlichkeit der Schlacken, die sie den Meteoriten nähert, ist der Gehalt an Calciumsulfid und einigen anderen Monosulfiden von Metallen.  $ZnS$  und  $FeS$  sind in Schlacken merklich löslich,  $NiS$ ,  $PbS$ ,  $Cu_2S$ ,  $Ag_2S$  hingegen nahezu unlöslich.“

Über die mineralogische Zusammensetzung der Schlacken sind folgende Feststellungen von LOEWINSON-LESSING anzuführen:

„Im mineralogischen Bestand der Schlacken sind einige Besonderheiten zu verzeichnen, die einerseits in den Kristallisationsbedingungen (schnelles Erstarren ohne Mineralisatoren), andererseits in den Eigentümlichkeiten ihrer chemischen Zusammensetzung ihre Erklärung finden . . . hierzu gehören: die Monosulfide der schweren Metalle, der Pseudowollastonit, der Fayalit, der Gehlenit und z. T. der Melilith, das Fehlen von Feldspäten, von Hornblenden und Quarz. Diese Eigentümlichkeiten bleiben auch dann bestehen, wenn die Schlacken durch künstliche, langsame Abkühlung eine vollkristalline Struktur erhalten.“

Erwähnenswert ist endlich noch die Ansicht von LOEWINSON-LESSING über den Wert einer vergleichenden Betrachtung der Bildungen der Schlackenschmelzflüsse mit den Eruptivgesteinen:

„Obschon die Schlacken bei speziellen Bedingungen sich bilden und die Mannigfaltigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung naturgemäß auf einen verhältnismäßig engen Raum beschränkt ist, lehnen sie sich in bezug auf ihre Kristallisationsbedingungen an die Ergußgesteine an, da sie ja auch Produkte des Erstarrens und Kristallisierens eines Schmelzflusses sind. Darum haben die Schlacken eine besonders wichtige Bedeutung für die Kenntnis der Kristallisationsbedingungen des Magmas und der Differentiationserscheinungen. Diese Produkte bieten ein wertvolles Material zur Beleuchtung und Erforschung der Kristallisationsbedingungen einiger Silikate der Eruptivgesteine und der Kristallisationsfolge im Magma, und sind bekanntlich in dieser Beziehung zuerst mit großem Erfolg von VOGT ausgenutzt worden. Von einem erneuten Studium der Schlacken ist noch so manches Nützliche zu erwarten; und indirekt sprechen auch die Schlacken von notwendigen Differentiationserscheinungen im Magma.“

Wie schon oben betont, ist dem vorstehenden Urteil LOEWINSON-LESSINGS von 1932 fast ausschließlich das Material der Analysen-

sammlung und der Übersicht mineralogischer Schlackenbeobachtungen zugrunde gelegt, das I. H. L. VOGT zuletzt im Jahre 1903 zusammengestellt hat. Berücksichtigt man hierzu auch noch die Daten zur Schlackenkonstitution, die in den oben angeführten Arbeiten des Zeitabschnittes von 1903—1930 niedergelegt sind, so braucht dennoch dieses Gesamtbild in keinem wesentlichen Teil geändert zu werden, da die Gegenstände der mineralogischen Schlackenforschung seither die gleichen geblieben sind. Indessen zeigte L. KOCH 1933 (82), daß durch die Einbeziehung auch der Brennstoff- und Müllschlacken der Großstädte in die vergleichende Schlackenuntersuchung eine wesentliche Erbreiterung der Vergleichsbasis von Schlacken und Eruptivgesteinsbildungen gegeben sei, und daß damit nicht wenige der von dem russischen Autor gezogenen Schlußfolgerungen entkräftet würden. Es ist daher die Frage zu erörtern, ob die von LOEWINSON-LESSING allein berücksichtigten metallurgischen Schlacken den Rahmen hinreichend ausfüllen, der durch das Thema: „Magmatische und nicht-magmatische Silikatsysteme“ gegeben ist.

Es erscheint ferner auch nicht unbedenklich, derartige Schlußfolgerungen allein auf ein Material zu stützen, dessen Analysen zu einem wesentlichen Teil aus der Zeit vor 1870, fast ausnahmslos aber vor 1900 stammen, und die dabei z. T. nur zu technischen Belangen, nicht dagegen als Unterlage wissenschaftlicher Untersuchungen angefertigt worden sind. Nachdem wir auf dem Gebiete der Gesteinsanalyse längst auf die oft erheblichen methodischen Fehler der älteren Analysen aufmerksam geworden sind, ist eine Kritik der Schlackenanalysen bestimmt noch mehr erforderlich, bevor diese zu weitergehenden Schlüssen ausgewertet werden sollen.

Zuletzt ist es wünschenswert, überhaupt einmal einige der Prinzipien und gedanklichen Grundlagen im Zusammenhang darzustellen, die die beiden Forschungszweige eigentlich miteinander verbinden. Denn wie obige Übersicht über die historische Entwicklung der vergleichenden Schlackenforschung zeigt, sind die Beziehungen dieser nun seit 130 Jahren einander parallellaufenden Forschungszweige meist nur diejenigen des Hinweises und des losen Vergleichs gewesen, während allein I. H. L. VOGT sie für einige Zeit in einer genialen Synthese, zum großen Nutzen für die Entwicklung der Petrologie, miteinander vereinigt hat.

Diesem Ziele wollen die Erörterungen des II. Teiles der Arbeit dienen. Sie mögen dazu beitragen, ein von der wissenschaftlichen Forschung seit langem vernachlässigtes Gebiet kritisch zu sichten und in einen Zustand zu versetzen, der seine Anknüpfung an anerkannte Gegenstände chemischer und mineralogischer Forschung gestattet.



## II. Einige methodische Grundlagen einer modernen Schlacken-forschung mit Berücksichtigung petrologischer Probleme

### 1. Gebrauch und Inhalt des Schlackenbegriffs im mineralogischen Schrifttum und seine Beziehungen zu anderen komplexen Silikatsystemen

LOEWINSON-LESSING beschränkt sich bei seiner vergleichenden Betrachtung auf die metallurgischen Schlacken als die Vertreter der nicht magmatischen Silikatsysteme, obwohl er außerdem noch die bei keramischen Prozessen und bei der Bildung der Zementklinker entstehenden Silikatsysteme in Erwägung zieht. Es ist dies insofern nicht verwunderlich, als er sich durchweg auf das von VOGT zusammengestellte Tatsachenmaterial stützt, der die Gesetzmäßigkeiten der Silikatbildungen bevorzugt an metallurgischen, aus dem homogenen Schmelzfluß entstandenen Schlacken ableitete. Berücksichtigt man aber dazu noch das ältere Schrifttum, so erweist sich die Mannigfaltigkeit der von den Mineralogen im vorigen Jahrhundert untersuchten „Schlacken“-bildungen als erheblich größer. Auffallenderweise sind z. B. die Beobachtungen von MALLARD (94, 95) vom Jahre 1881 über Anorthit in Steinkohlenschlacken von VOGT nicht weiter verfolgt worden, obwohl er gerade das Fehlen von „Plagioklas“ in Schlacken in seinen Werken immer wieder betont.

Es scheint überhaupt ein allgemeiner Sprachgebrauch des neueren mineralogischen Schlackenschrifttums zu sein, mit dem Worte „Schlacken“ betont oder unbetont die metallurgischen Schlacken zu verstehen. Es ist um so wichtiger, einmal auf diese Tatsache hinzuweisen, als im Schrifttum eine Definition des Begriffes „Schlacke“, in des Wortes ureigenster Bedeutung als „Begriffseingrenzung“ anscheinend nirgendwo gegeben wird. Jedenfalls kann man auch die Ausführungen, die VOGT am Anfang seiner letzten zusammenfassenden Darstellung der Schlackenbildungen in DOELTERS Handbuch (8) macht, nicht als eine Definition der Schlacken schlechthin ansehen. Vielmehr berücksichtigt auch diese Darstellung wieder nur die Tatsachen aus dem Bereich der metallurgischen Schlacken.

Wenn daher W. EITEL (10) in seiner „Physikalischen Chemie der Silikate“ die Behandlung der „Technischen Gläser und Schlacken“ in einem Kapitel zusammenfaßt, so ist damit schon angedeutet, daß in der Tat die Grenzen dieses letzteren Begriffes weiter sind, als der oben genannte Sprachgebrauch berücksichtigt hat.

Daß dem Worte „Schlacken“ namentlich in älterer Zeit ein Begriffsinhalt zukam, der vielmehr ihren Aggregatzustand als ihre stoffliche Zusammensetzung kennzeichnen sollte, geht aus seiner Übertragung auf die entsprechenden natürlichen Gesteinsbildungen, beispielsweise der Vulkanischen Eifel hervor (30): Dieses Wort wurde

nur für bestimmte Erscheinungsformen poröser Lava angewandt und ihm dabei ein bestimmter genetischer Sinn unterlegt. Das Auftreten der „Schlackenform“ der Lava wurde in Analogie zu den wohlbekannten Bildungen der Hüttenprozesse als Beweis für ihre feuerflüssige Entstehung angesehen. Von den gleichen Forschern wurde andererseits die feuerflüssige Entstehung des dichten, „echten“ Basaltes abgelehnt, da er die genannten Kennzeichen nicht aufwies. Der engen stofflichen Verwandtschaft beider Gesteinsbildungen wurde dabei also nicht der entscheidende Wert beigemessen!

Im einzelnen spielen bei der Kennzeichnung des Schlacken-zustandes in den älteren Arbeiten und wohl auch noch heute folgende äußerlich erkennbaren Erscheinungen eine wesentliche Rolle:

1. Feine oder grobe Porigkeit, hervorgerufen durch die beim kristallinen Erstarren freigesetzten Gase, die die zähflüssigen Massen auftreiben.

2. Rauhe Oberfläche, die mit der Porigkeit der Schlacken eng zusammenhängt.

3. Zum Begriff der „Schlacken“ gehört weiterhin, daß die aus dem Schmelzfluß entstehenden Massen Glas als Hauptbestandteil, zum mindesten aber als Gefügebestandteil haben, je nach dem Grade der Auskristallisation. Dieser Glasgehalt der Grundmasse einer im übrigen dichtkristallinen Schlacke ist vielfach mit bloßem Auge an dem Glasganz oder Schimmer der Bruchflächen erkennbar. Dem tatsächlichen oder dem nach ihrer Bildungsweise möglichen (potentiellen) Glasgehalt kommt bei der Begriffsbestimmung der Schlacken eine ähnliche Bedeutung zu wie demjenigen der Ergußgesteine nach ihrer Definition durch H. ROSENBUSCH (28). Nebenbei sei bemerkt, daß in allen von dem Meister der Schlackenforschung, I. H. L. VOGT, untersuchten Schlackenbildungen Glas als Gefügebestandteil oder wenigstens als Einschluß in Kristallbildungen erwähnt wird.

Betrachtet man nunmehr den Stoffbestand der technischen Schlacken, und zwar zunächst der metallurgischen Schlacken, nach seiner natürlichen Herkunft, so ergibt er sich offenbar durch künstliches Zusammenbringen folgender natürlicher Gesteins- und Mineralstoffe:

1. „Gangarten“ der Erze. Diese können sein die einzelnen Arten von Gangmineralien (Quarz, Kalkspat usw.), oder (und) Gesteine sedimentärer, eruptiver oder metamorpher Entstehung.

2. Zuschläge. Dies sind wohl meist Sedimentbildungen wie Kalkstein, Dolomit, Sandstein, es können aber auch z. T. Gangmineralien sein.

3. Mineralstoffe (Asche) der zum Schmelzprozesse verwendeten Brennstoffe.

Man ist leicht geneigt, den Einfluß der letzteren auf die Endzusammensetzung der Schlacken zu unterschätzen. Und doch ist ihr Einfluß z. B. von unwälbender Bedeutung für die Schlackenzusammen-

setzung geworden, als man von der Verwendung der Holzkohle bei der Eisenverhüttung zur Steinkohle überging. Wurde noch etwa bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts allgemein unter Verwendung der fast schwefelfreien Holzkohle ein sehr reines schwefelarmes Eisen aus einer sauren Schlacke („Holzkohlenhochofenschlacke“) erschmolzen, so war mit Verwendung der Steinkohle zu diesem Prozeß eine vollständige Umstellung auf einen starkbasischen Schmelzfluß notwendig, allein um den mit diesem Brennstoff dem Metallbade zugeführten Schwefelgehalt zu binden. Diesem allmählichen Übergang des Hochofenprozesses von der Holzkohle zum Steinkohlenkoks, mit allen den dadurch bedingten technischen Versuchen, verdanken wir die oben erwähnte große Mannigfaltigkeit der Schlackenzusammensetzung des vorigen Jahrhunderts. Sie gab die Möglichkeit zu den vielen und wertvollen mineralogischen Beobachtungen an Schlacken in dem erstgenannten Forschungsabschnitt von 1800—1880, zu denen heute, nach einer weitgehenden Vereinheitlichung des Eisenhochofenprozesses (vgl. L. KOCH (81)), kaum mehr so reiche Gelegenheit ist. Es sei denn, daß wieder ganz neuartige schlackenbildende Hüttenprozesse zu solchen Beobachtungen herangezogen werden, wie z. B. von C. W. CARSTENS (52, 53).

Den Vorgang der Reaktion der oben genannten schlackenbildenden Oxyde zu einem Schmelzfluß bei hohen Temperaturen nennt man *Verschlackung*. Diese Bezeichnung wird sinngemäß auch für die Wirkung eines Schlackenflusses auf das Material des Ofenfutters usw. angewandt. Ein wichtiges Kennzeichen dieser letzteren Vorgänge ist, daß nicht alle der an der Reaktion beteiligten Stoffe gleichzeitig sich im schmelzflüssigen Zustand befinden und daß ihre Produkte das Ergebnis mehr oder weniger unvollständiger Gleichgewichtseinstellung sind. Durch Einbeziehung auch solcher Bildungen in die mineralogische Untersuchung wurde die Vielfältigkeit der Schlackenbeobachtungen früherer Zeit noch größer. Endlich wurden auch solche Bildungen untersucht, die durch Einwirkung von Ausströmungen (Exhalationen) chemisch wirksamer flüchtiger Stoffe aus Schmelzprozessen auf das Ofenfutter entstanden waren. Eine Anzahl seither nie wiederholter Beobachtungen der künstlichen Bildung silikatischer Mineralien, wie z. B. des bis heute nicht mehr in meßbaren Kristallen künstlich gewonnenen Kalifeldspates (vgl. 47, S. 124), verdanken wir dieser weiten Zielsetzung der mineralogischen Schlackenforschung des vergangenen Jahrhunderts. Bezeichnend für die jüngste Entwicklung der neueren Schlackenforschung ist die Tatsache, daß solche Produkte unvollkommener Verschlackung wieder Gegenstand mineralogischer Untersuchungen und interessanter Vergleiche mit natürlichen Bildungen gewesen sind (BELJANKIN (42, 43, HOLMQUIST (78a)). Aus der technischen Literatur vgl. (93, 99, 118).



Aus vorstehenden Erörterungen ergibt sich, daß es keinerlei Erweiterung des Schlackenbegriffs an sich bedeutet, wenn man in ihn die reinen Brennstoffschlacken, als die Reaktionsprodukte der Aschenrückstände von Braun- und Steinkohlen bei hohen Temperaturen, einbezieht. Sie werden von jedem intensiven Verbrennungsvorgang dieser fossilen Brennstoffe in Kesselanlagen in den verschiedensten Stadien der Sinterung und Schmelzung erzeugt und stellen, quantitativ gesehen, einen sehr bedeutenden Teil technischer Schlacken-erzeugung insgesamt dar. (Einführende Literatur: 88, 108, 109.)

Werden diese Brennstoffschlacken außerdem mit den Verbrennungsrückständen der Abfallstoffe der Großstädte vermischt, so entstehen die Müllschlacken, die heute von den Müllverbrennungsanlagen dieser Städte in ganz riesigen Massen erzeugt werden (in Köln beispielsweise in einer Menge von ca.  $\frac{1}{2}$  Millionen Tonnen pro Jahr (117)). Wegen ihrer im allgemeinen günstigen Schmelzeigenschaften sind diese Schlacken in den letzten Jahrzehnten der Gegenstand technischer Großversuche zur Herstellung von Schlackensteinen aus dem homogenen Schmelzfluß gewesen (Berlin (85, 121), Hamburg (103, 105, 123), Kiel, Köln (65, 86), Paris (45)). An der Untersuchung der Schlackenprodukte dieser z. T. mit riesigem finanziellem Aufwand durchgeführten technischen Versuche, die außerordentlich interessante petrologische Probleme in sich bergen, scheint die mineralogische Schlackenforschung fast völlig unbeteiligt zu sein, mit Ausnahmen der jüngsten Zeit (80, 65). Es ist dies um so bedauerlicher, als diese Versuche z. T. zur Herstellung von Produkten geführt haben, die als künstliche Gesteine angesprochen werden können, indem ihre Schlackennatur durch eine petrographische Untersuchung ohne Kenntnis der Herkunft der Proben kaum mehr erkennbar ist, infolge weitgehenden Fehlens der oben zusammengestellten Kennzeichen des Schlacken-zustandes.

Nach dieser Erörterung des Schlackenbegriffes darf man ernstlich die Frage prüfen, ob man nicht zu den Schlackenbildungsprozessen auch die interessanten technischen Versuche rechnen darf, Naturgesteine wie z. B. Basalt, auf dem Wege eines künstlichen Schmelzflusses und geeigneter Wiederabkühlung in gesteinsartige Produkte überzuführen. Diese Versuche sind ja, wie wir oben sahen (16), ebenso alt, wie die wissenschaftliche Erforschung der Eruptivgesteine überhaupt, und sind in neuerer Zeit von der Technik in großem Umfange wieder aufgegriffen worden, zunächst in Frankreich (PORTEVIN (106)), dann in Deutschland (RISSE (107)).

In der Tat zeigt der Prozeß der Schmelzbasaltherstellung verschiedene Züge, die ähnlich sind denjenigen der Schlackenbildung bei einem metallurgischen Hüttenprozeß. Es sind dies: Komplexe chemische Zusammensetzung der Schmelzmasse, künstliche Überführung

von Stoffen, die aus Bildungen der Erdkruste stammen, in den Schmelzfluß, gegebenenfalls unter Zusatz von Zuschlägen, z. B. von Kalk (siehe bei BRAUNS, Lit. 50). Aussaigerung gewisser Bestandteile (z. B. von Olivin und Magnetit (ebenda) oder gar reduzierende Ausschmelzung eines Teiles der Schwermetalle (BRAUNS, ebenda) oder von Schwermetallsulfiden, wie sie z. B. bei den Schmelzprozessen der Müllschlacken immer auftreten (H. MÜLLER (103)).

Diese Vorgänge des Schmelzbasaltprozesses erweisen in der Tat eine enge Verwandtschaft desselben mit einem metallurgischen schlackenbildenden Hüttenprozeß. Die Unterschiede der beiden beruhen mehr auf dem Grade als auf dem Wesen der verglichenen Vorgänge.

Mit diesen technischen Prozessen kann man endlich noch die Unsumme jener Laboratoriumsversuche vergleichen, die in besonders großer Zahl zu Ende des vorigen Jahrhunderts (z. B. Fouqué (12), Morożewicz (22) und neuerdings wieder von Stansfield (29)) mit dem Ziel der Klärung petrologisch wichtiger Fragen angestellt worden sind. Das Kennzeichen gerade dieser Versuche von Stansfield ist im Gegensatz zu den exakten Synthesen, die von reinen chemischen Komponenten ausgehen, wiederum die Einschmelzung von Gesteinsmineralien komplexer Zusammensetzung oder von Eruptivgesteinen zusammen mit gewissen Zuschlägen, Mineralien und Sedimenten, meist bei reduzierender Atmosphäre, wobei wiederum in vielen Fällen, ganz entsprechend einem metallurgischen Hüttenprozeß, metallisches Eisen oder auch Schwermetallsulfide aus der Silikatschmelze aussaigern (Stansfield (S. 63)). Von den technischen Prozessen unterscheiden sich demnach solche Vorgänge zunächst durch die Dimension, dann aber dem Wesen nach durch die mehr willkürliche Anordnung und Leitung des Prozesses, ohne daß dieser die Vollkommenheit synthetischer Gleichgewichtsuntersuchungen erreichen würde. Selbst wenn man solche Produkte von Laboratoriumsversuchen aus letzterem Grunde nicht mehr unter den Begriff der Schlacken einschließen will, wird man sie in einer Erörterung, wie die vorliegende Untersuchung ist, wegen der fast kontinuierlichen Übergänge nicht von jenen trennen.

Fassen wir danach das Ergebnis vorstehender Überlegungen über den Begriff der technischen Schlacken (im Gegensatz zu den durch vulkanische Naturprozesse entstehenden natürlichen Schlacken) zusammen, so kommen wir zu folgender

#### Definition der technischen Schlacken:

Schlacken sind die bei hochthermischen technischen Prozessen entstehenden Nebenprodukte oder Abfälle komplexer chemischer Zusammensetzung, die bei rascher Abkühlung vorwiegend zu einem Glase, bei langsamer zu einem Gemenge von kristallinen Silikaten, Verbindungen des Spinelltypus (z. B. Magnetit), des Schwefels und der Phos-

phorsäure usw. mit Metallen erstarren, wobei das Verbleiben eines Teiles der Masse im Glaszustande charakteristisch ist.

Der Vorgang der Schlackenbildung, die „Verschlackung“, ist entweder mit einem völligen oder teil- und zeitweisen Übergang der Komponenten in den schmelzflüssigen Zustand bei hoher Temperatur verbunden.

## 2. Über die chemische Analyse der Schlacken als Grundlage ihrer Konstitutionsuntersuchung

Nach den vorstehenden Überlegungen über das Zustandekommen technischer Schlackenbildungen ist es klar, daß ihre chemische Zusammensetzung mindestens so komplex ist, wie diejenige natürlicher Gesteine, in mancher Beziehung dabei noch variabler, da in ihnen die Produkte der natürlichen geochemischen Sonderungsprozesse künstlich wieder miteinander vermischt werden. Es ist daher von vornherein nicht wahrscheinlich, daß die Analysen der Schlacken einen einfacheren Bestand an chemischen Elementen zeigen als ihre natürlichen Ausgangsstoffe. Folglich ist eine notwendige und unerläßliche Grundlage vergleichender Konstitutionsuntersuchungen von Schlacken, als komplexer, nicht synthetisch zusammengestellter Silikatsysteme, die möglichst vollständige quantitative chemische Analyse.

Für den Fall der natürlichen Gesteine und insbesondere der Eruptivgesteine ist diese Forderung zuerst von HILLEBRAND (17) am eingehendsten erörtert und sind Wege zu ihrer Erfüllung angegeben worden. Auf diese Forderungen hat sich die Praxis der wissenschaftlichen Gesteinsanalyse in den letzten Jahrzehnten schon weitgehend eingestellt. Die Darstellung von chemischen Gesteinsanalysen erfolgt seither in einer Form, die in den Hauptzügen als „genormt“ anzusehen ist. Für zusammenfassende Erörterungen und Auswertungen stehen daher genügend Gesteinsanalysen zur Verfügung, die den verlangten Prinzipien der Vollständigkeit und Genauigkeit entsprechen (35).

Im Bereiche der chemischen Analyse komplexer Schlacken sind jedoch diese Bedingungen, von wenigen neueren Arbeiten abgesehen (z. B. (52), (59), (77), (120)), nicht erfüllt worden. Während noch in vielen älteren mineralogischen Arbeiten die Qualität der darin angeführten Schlackenanalysen etwa derjenigen entspricht, die zu der betreffenden Zeit auch für die Gesteinsanalyse üblich war, ist seit den Arbeiten VOGTS die Entwicklung der vor der wissenschaftlichen Kritik einwandfreien Schlackenanalyse wohl ziemlich allgemein hinter derjenigen der Gesteinsanalyse zurückgeblieben.

Die Forderung nach der Vollständigkeit der Analyse, im Sinne von HILLEBRAND (17) und WASHINGTON (36), ist, wenn man darunter die Bestimmung aller Komponenten mit einem Anteil bis hinab zu 0,2 oder gar 0,1 Gew.-% versteht, von den älteren Arbeiten bis



zu einem Großteil der neueren Arbeiten sogar grundsätzlich nie erfüllt. Man wird indessen die Genauigkeit der Angaben älterer Analytiker (vgl. die Hinweise bei Vogt (129)) nicht grundsätzlich in Zweifel ziehen dürfen, wenn es sich um zuverlässige Analytiker handelt, von denen wir die besten Leistungen erwarten dürfen, die mit den damals zur Verfügung stehenden Methoden und Hilfsmitteln zu erreichen waren. Finden wir doch an den Schlackenforschungen des vergangenen Jahrhunderts namhafteste Chemiker als Analytiker beteiligt.

Hierbei ist dennoch zu beachten, daß bei der quantitativen Analyse komplexer Silikatsysteme die Genauigkeit der Einzelbestimmungen zwangsläufig mit der Vollständigkeit, d. h. mit der quantitativen Bestimmung aller nennenswerten Komponenten verknüpft ist. Es hängt dies eben damit zusammen, daß in der Silikatanalyse die Hauptkomponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  in einem einzigen Trennungsgang bestimmt werden müssen, und dieser Trennungsgang in fast allen Einzelbestimmungen durch weiterhin vorhandene Komponenten wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{F}$  usw. gestört wird.

Bedauerlich ist es, wenn diese Tatsache in neueren Schlackenuntersuchungen mit mineralogischen Zielsetzungen vielfach nicht beachtet worden ist. Allgemein üblich und wegen der anderen Problemstellung immerhin verständlich ist dieser Fall in der technischen Literatur. So zeigt die kritische Durchsicht der zahlreichen Zusammenstellungen von Analysen von Eisenhochofenschlacken, deren Einzelnennung sich hier erübrigt (vgl. nur 68, 91, 104), daß dabei Angaben über Gehalte an  $\text{TiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wie auch weiterhin der Alkalien, fast ausnahmslos fehlen. Daß diese dennoch in nennenswerter Menge vorhanden sind, zeigen die Angaben, die gelegentlich, wenn auch selten, in solchen Analysen gemacht werden (vgl. (104, S. 8, 9)).

Als weiteres Beispiel seien die für die deutsche Kupfergewinnung sowie auch für die Herstellung gegossener Pflastersteine so bedeutsamen Mansfelder Kupferhochofenschlacken angeführt. In den seit 1883 veröffentlichten Analysen (96, 97, 46, 60, 61, 133, 57, 58), die im übrigen durchaus den Stempel der Zuverlässigkeit und einer angestrebten höheren Vollständigkeit tragen, wird gleichwohl, bis zu den neuesten Arbeiten, keine Angabe über den Gehalt an  $\text{TiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  gemacht. Dennoch enthält diese Schlackenart, nach eigenen Bestimmungen des Verfassers an einer charakteristischen Probe, 0,65%  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 0,45%  $\text{TiO}_2$  (vgl. indessen Cissarz 1933 (55)). Es steht diese Gewohnheit der Vernachlässigung gewisser, in allen Schlacken mindestens in kleiner Menge vorhandenen Komponenten in auffallendem Gegensatz zu der Gewohnheit der technisch-wissenschaftlichen Analyse eines anderen Gebietes komplexer chemischer Systeme, nämlich der Metallegierungen: Von einer Eisensorte, oder etwa einem

hochprozentigen Kupfer, werden bei solchen Analysen der Eisen- bzw. der Kupfergehalt oft überhaupt nicht bestimmt, dagegen mit größter Genauigkeit die meist minimalen Mengen der Zusätze und Verunreinigungen! Offenbar beruht in beiden Fällen der üblichen Analyse der Schlacken ebenso wie der Metallegierungen die Vernachlässigung der einen oder anderen Bestimmungen in der Analyse auf einer vorgefaßten Wertung dieser Komponenten.

Für die Zwecke der Betriebskontrolle eines technischen schlackenbildenden Hüttenprozesses mag die Praxis der unvollständigen Analyse meist genügen. Sie führt aber schon zu Fehlschlüssen, und wirkt hemmend durch die daraus entstehenden Mißerfolge, wenn sie zur Grundlage von Konstitutionsuntersuchungen der technischen Schlacken genommen wird. In der Tat muß die Konstitution der Schlacken, und zwar sogar der außerordentlich weit verbreiteten Hochofenschlacken, vom Standpunkt der Mineralogie und Petrographie aus gesehen, nach modernen Gesichtspunkten als sehr unvollkommen und unzulänglich erforscht angesehen werden. Wenn also umgekehrt die Untersuchung der Mineralbildung der Schlacken in neuerer Zeit wieder als Grundlage der Erkenntnis entsprechender magmatischer Bildungen dienen soll, so ist es einfach unerläßliche Grundbedingung, zunächst die chemische Analyse der Schlacken den für die Gesteine gültigen Forderungen der Vollständigkeit und Genauigkeit anzupassen. Der Vollständigkeit wegen sind dann auch solche Komponenten zu erfassen, die nach Durchsicht des Schrifttums bisher überhaupt nicht, weder qualitativ noch quantitativ bestimmt wurden, wie z. B. die flüchtigen Komponenten Chlor, Wasser und unbedingt auch das Fluor, das in sehr vielen Schlacken vorhanden, aber nur selten zuverlässig bestimmt ist. Gerade hier eröffnet sich die Möglichkeit des Studiums der Mineralisatorwirkung dieser Substanzen, deren Bedeutung aus theoretischen und synthetischen Studien neuerdings mehr erkannt wurde (9, 37) und aus dem Erfahrungsschatz der Petrographie zwar nach ihrer Auswirkung, naturgemäß aber nicht nach dem Mechanismus dieser Wirkung bekannt ist.

Was weiterhin die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Analysen angeht, die uns das vorliegende Schrifttum über Schlacken für unsere petrologische Aufgabe bietet, so mögen dazu folgende Andeutungen gegeben werden, mit einigen Hinweisen auf Probleme der modernen Schlackenanalyse:

Als Probe auf die Vollständigkeit und Richtigkeit einer quantitativen Silikatvollanalyse gilt im allgemeinen die Summierung der erhaltenen Einzelwerte zu einer Summe, die — aus Gründen der Unvollkommenheit auch der besten analytischen Methoden sowie wegen der mit den Reagentien hineingebrachten unvermeidlichen Verunreinigungen — etwa zwischen 99,60 und 100,60 fällt (36).

a) Diese Summierung kann offenbar unmöglich richtig erreicht werden, wenn man beispielsweise den Schwefelgehalt der Schlacken als  $\text{BaSO}_4$  ausfällt und als  $\text{SO}_3$  berechnet, während er in Wirklichkeit als Sulfidschwefel darin vorliegt (Plusfehler).

b) Wenn eine Schlacke einen größeren Gehalt an Eisenoxyd enthält und dieser wie üblich als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt und in Rechnung gesetzt wird, obwohl die Oxydulform darin vorliegt, kann die richtige Summierung von 100,00 ebenfalls nicht ohne Kompensierung durch andere Fehler erreicht werden (Minusfehler) (vgl. Analysen von Brennstoffschlacken, Bleischlacken!).

c) Ganz allgemein werden in technischen Schlacken die Alkalien nicht bestimmt, weil nach einer offenbar allgemein verbreiteten Ansicht (vgl. Vogt (129), S. 53) ihr Anteil zu geringfügig erscheint. Die zahlreichen Bestimmungen des Verfassers an charakteristischen Proben von Schlacken der verschiedensten Herkunft haben ergeben (vgl. 83), daß im Durchschnitt ein Alkaligehalt von 1,5—3,0 % erreicht wird. Bei einer objektiven Darstellung der Werte technischer Analysen dürfte es daher nicht möglich sein, daß die Analysensumme bei Vernachlässigung des Alkaligehaltes gleichwohl bei 100,00 zu liegen pflegt.

Völlig unzulässig erscheint es andererseits, den Alkaligehalt einer Schlacke einfach aus der Differenz der gefundenen, unter 100 % liegenden Summe, gegen die theoretische Summe von 100,00 % anzugeben, wenn in der Analyse selbst solche systematische Fehler stecken, wie sie unter a) und b) beispielsweise angeführt sind. So oft dieses Verfahren im technischen Schrifttum angewandt ist (vgl. (118)), so unbrauchbar sind derartige Angaben zu Auswertungen für Konstitutionsforschungen über Schlacken.

Ebenso unstatthaft ist es, den Alkaligehalt als  $\text{K}_2\text{O}$  oder  $\text{Na}_2\text{O}$  aus der Summe der im Analysengang isolierten Chloride zu errechnen, da nach den obigen Überlegungen über die natürlichen Ausgangsstoffe der Schlackenbildungen fast immer beide Elemente nebeneinander auftreten müssen, wie auch die Bestimmungen des Verfassers ergaben.

d) In der älteren Schlackenliteratur wird allgemein angenommen, daß in einer Schlacke, die einem metallurgischen, bei reduzierender Atmosphäre durchgeführten Prozeß entstammt (etwa eine eisenreiche Puddelschlacke), dieses Eisen in Form von  $\text{FeO}$  und zwar quantitativ als  $\text{FeO}$  vorliegt. Der Versuch, diese Frage kritisch durch exakte Nachprüfung des  $\text{FeO}$ -Gehaltes in Schlacken nach den aus der Gesteinsanalyse schon bekannten Methoden nachzuprüfen, ist daher früher kaum jemals ernsthaft unternommen worden. Eine dahinzielende Studie von I. H. L. Vogt (31) konnte hierzu keine sichere Entscheidung bringen, da das Untersuchungsobjekt ungünstig gewählt war. Da diese Schlacken fast stets Sulfide wie  $\text{CaS}$ ,  $\text{MnS}$  usw.



führen, ist die Aufgabe gestellt,  $\text{FeO}$  neben säurelöslichen Sulfiden in saurer Lösung mittels  $\text{KMnO}_4$  titrimetrisch zu bestimmen. HILLEBRAND (17) hat dieser Frage die eingehendste Erörterung gewidmet und kommt zu dem Resultat, daß nur in ganz bestimmten und wenigen Fällen und bei bestimmten Mengenverhältnissen der sich störenden Komponenten annähernd richtige Werte für  $\text{FeO}$  auf diesem Wege ermittelt werden können. Mit Recht sagt auch CLASSEN (7), daß die Bestimmung des  $\text{FeO}$  neben löslichem Sulfidschwefel zu den schwierigsten Operationen der (wissenschaftlich einwandfreien!) Silikatanalyse gehöre, und daß ein allgemein anwendbares Verfahren dazu nicht existiere.

Zahlreiche Versuche des Verfassers, die sich an die Arbeiten von HILLEBRAND anlehnen, ergaben, daß z. B. in bei hohen Temperaturen und mäßig reduzierender Atmosphäre erschmolzenen Müllschlacken  $\text{FeS}$  neben silikatisch gebundenem  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  existiert und analytisch mit hinreichender Genauigkeit nachweisbar ist (83). Neuerdings lieferte W. FABER (59) einen wertvollen methodischen Beitrag zu dieser Frage: Um die reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs, der bei der Säureauflösung der Schlacke freigesetzt wird, auf  $\text{Fe}^{+++}$  unmöglich zu machen, wird zuvor  $\text{HgCl}_2$  in großem Überschuß zugegeben, der mit  $\text{H}_2\text{S}$  momentan zu unlöslichem  $\text{HgS}$  reagiert und eine Titration von vorhandenem  $\text{FeO}$  neben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ermöglicht.

Über den Nachweis und die Bestimmung von  $\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in Schlacken enthält das vom Verfasser geprüfte Schrifttum keine Angaben. Daß diese Komponenten in glasig erstarrten Schlacken vorkommen können, wäre aus Gründen der Analogie zu den technischen und natürlich gebildeten Gläsern (s. o.) ohne weiteres zu erwarten. In der Tat hat der Verfasser nach noch unveröffentlichten Untersuchungen in glasig erstarrten Müllschlacken, die mehrere Stunden bei einer Temperatur von ca.  $1600^\circ$  erschmolzen waren,  $\text{Cl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in Mengen von durchschnittlich 0,07 bzw. 0,04 % sicher nachweisen können. Ähnliche Werte ergaben aber auch die vollkristallinen Erstarrungsprodukte solcher Schlacken, so daß diese Komponenten offenbar auch als Bestandteile in die Kristallphasen eingehen. Ebenso ergab die Prüfung von Mansfelder Kupferschlacken, die gleichfalls bei  $1600^\circ$  erschmolzen waren, einen Gehalt von ca. 0,10 %  $\text{Cl}$ , der also durchaus in der Größenordnung des Chlorgehaltes natürlicher basischer Gesteine der Alkalireihe liegt. Diese Feststellungen sind als Hinweis auf die Haftfestigkeit dieser Komponenten in silikatischen Schmelzen, auch bei sehr hohen Temperaturen, bemerkenswert und durch eingehendere Untersuchungen zu verfolgen.

Endlich ist noch das Fluor als chemische Komponente der Schlacken zu erwähnen, das durch den Zuschlag von Flußspat als eines hochwirksamen Flußmittels in sehr viele Schlackenbildungen

gelangt. In der Tat beschäftigen sich viele Sonderuntersuchungen mit technischen und wirtschaftlichen Zielen mit der Wirkung des Flußspatzusatzes auf den Schlackenschmelzfluß. Aber über den Verbleib dieses Fluorgehaltes werden, abgesehen von einer geringen Zahl zuverlässiger Analysendaten, keinerlei Untersuchungen gemacht, die sich mit der chemischen und mineralogischen Konstitution der bei der Erstarrung auftretenden Kristallphasen befassen müßten (56, 98, 103, 124).

Seit den grundlegenden Beobachtungen über die Bildung von Magnesiaglimmer in Schlacken, die im vergangenen Jahrhundert gemacht wurden (vgl. bei Vogt (129)), ist seither keine derartige Beobachtung erfolgt bzw. untersucht worden.

Mühevoll, aber immerhin zur Erzielung der Vollständigkeit der Analyse durchführbar, erscheint die quantitative Bestimmung der in den Schlacken oft in kleinen Anteilen auftretenden Schwermetalle<sup>1)</sup>, wie Zn, Pb, Cu u. a. m., zumal da sie häufig in besonderen Einwagen einzeln exakt erfaßt werden können. Ihre Bestimmung und Trennung im normalen Gang der Schlackenanalyse bietet jedoch meist große Schwierigkeiten und enthält noch viele zu lösende Aufgaben. Die Angaben des Schlackenschrifttums zu diesen chemisch-analytischen Spezialproblemen sind leider noch sehr spärlich und unzusammenhängend (77, 59). Aber selbst nach richtiger Bestimmung des prozentualen Anteils einer Schwermetallart am Gesamtchemismus tritt immer noch die Frage auf, ob sie als Oxyd oder als Sulfid, in welcher Verbindungsstufe und zu welchen Anteilen zu verrechnen ist. Das aber ist ein Problem, das eben nur mit dem vollständigen Rüstzeug einer chemisch-mineralogischen oder besser chemisch-petrographischen Konstitutionsuntersuchung zu entscheiden ist. Diese Forderung wissenschaftlicher Genauigkeit ist in solchen Fällen also nicht zu umgehen. Wie sie erfüllt werden kann, zeigte W. FABER (59) jüngst bei der Übertragung petrographischer Untersuchungsmethoden auf ein Beispiel einer komplex zusammengesetzten Bleischlacke.

Es ergibt sich aus vorstehender Übersicht, daß noch eine außerordentliche und vor allem planmäßige Arbeit geleistet werden muß, um die chemische Analyse der Schlacken, als unerläßlichen Bestandteil der Erforschung ihrer Konstitution, auf einen wissenschaftlichen Stand zu bringen, der demjenigen der Analyse der natürlichen Gesteine entspricht, mit denen sie verglichen werden sollen. Die Schwierigkeiten dieser vor einer kritischen Bewertung einwandfreien Schlackenanalyse sind dabei offenbar viel größer als jene der Gesteinsanalyse. Denn während die Gesteinsanalyse mit einem immerhin begrenzten Bestand „normaler“ chemischer Komponenten zu rechnen hat, wird die

<sup>1)</sup> soweit sie nicht deren Hauptbestandteile sind wie z. B. bei Bleischlacken.

Analyse komplexer silikatischer Schlacken durch Hinzutreten einer Reihe weiterer Schwermetallelemente stark modifiziert und erschwert. Infolgedessen stehen, wie oben gezeigt, vergleichsweise nur sehr wenige exakte Analysen von Schlacken aus dem Schrifttum zur Verfügung, die zu einer eingehenden Erörterung der Mineralbildung in diesen herangezogen werden können. Und gerade diese gut untersuchten Beispiele zeigen nach obiger Übersicht (BI 3) eine nur geringe Ähnlichkeit mit den natürlichen Gesteinsbildungen, mit denen sie zur Gewinnung von Erkenntnissen über die Mineralbildung in komplexen Silikatsystemen verglichen werden sollen.

Den hier entstehenden außerordentlichen Schwierigkeiten der Analyse metallurgischer Schlacken kann man grundsätzlich dadurch entgehen, daß man zu vergleichenden Konstitutionsuntersuchungen überhaupt ganz andere Schlackenbildungen heranzieht, wie etwa die Brennstoff- und Müllschlacken (L. KOCH (82, 83)). In der Tat ist diese Schlackengruppe nach Art und Menge ihrer chemischen Komponenten der Zusammensetzung natürlicher magmatischer Gesteinsbildungen ähnlicher, als alle anderen bisher zu diesem Vergleich herangezogenen Schlackenbildungen. Ihre Analyse kann daher fast völlig nach dem für die Eruptivgesteine gültigen Analysengang durchgeführt werden.

### 3. Kennzeichnung und Aufgaben der Schlackenforschung im Rahmen der Erforschung heterogener natürlicher und künstlicher komplexer Silikatsysteme.

Bei der Erläuterung des Schlackenbegriffs wurde gezeigt, daß die technischen Schlacken durch ihre stoffliche Herkunft und Entstehung den natürlichen Gesteinen hinsichtlich der Komplexheit, d. h. der Vielzahl der an ihrer Zusammensetzung beteiligten Elemente, nahestehen. Je nach der Art des bedingenden technischen Prozesses stehen sie dabei außerdem der Zusammensetzung ihrer natürlichen Ausgangsstoffe näher (Brennstoffschlacken) oder ferner (metallurgische Schlacken).

Man kann ihnen danach in der Reihe heterogener polynärer Silikatsysteme, von denen LOEWINSON-LESSING nur die metallurgischen Schlacken zur Grundlage seiner Erwägungen gemacht hat, einen ganz bestimmten Platz zuordnen, aus dem sich einerseits ihre Untersuchungsmethodik, andererseits aber ihre ganz bestimmten Aufgaben in der Erforschung petrologischer Probleme ergeben. Diese sollen, im Gegensatz zu der genannten Arbeit, im folgenden eine nähere Kennzeichnung erfahren.

Am Anfang der Reihe polynärer Silikatsysteme stehen diejenigen, die aus reinsten Ausgangsstoffen und mit einer relativ begrenzten Zahl von Komponenten künstlich zusammengesetzt und zu Labor-



toriumsversuchen. Synthesen und Gleichgewichtsuntersuchungen verwendet werden. Bei Anwendung widerstandsfähiger Reaktionsgefäße ergibt sich die Zusammensetzung einer solchen Mischung in jedem Stadium des Experiments aus derjenigen des Ausgangsmaterials. Sie erfordert jedoch schon eine Kontrolle durch analytische Bestimmungen, falls flüchtige oder oxydierbare Komponenten (Eisenoxydul usw.) daran beteiligt sind (4, 5).

Weniger übersichtlich sind schon die Systeme, die aus komplex zusammengesetzten natürlichen Ausgangsstoffen, wie Gesteinen und Mineralien, künstlich gebildet werden (vgl. die Versuche von LAGORIO, besonders von STANSFIELD (29)). Sie erfordern aus den eben genannten Gründen nicht allein eine Kontrolle der Reaktionsprodukte durch chemische Vollanalyse nach den früher entwickelten Grundsätzen (s. o.), sondern auch eine ebensolche der Ausgangsmaterialien.

Diese letztere Bedingung ist in der mehrfach angeführten Arbeit von STANSFIELD (29) erfüllt, indem die ausführlichen Analysen der Ausgangsstoffe der Synthesen angegeben werden. Im experimentellen Teil dagegen weist eine allgemeingültige Bemerkung (S. 63) darauf hin, daß die Schmelzversuche in Graphittiegeln (die stets ein toniges, also silikatisches und leicht angreifbares Bindemittel enthalten. D. Verf.) und bei reduzierender Atmosphäre durchgeführt worden seien, und daß aus eisenhaltigen Schmelzen ein Eisenregulus sich ausgeschieden habe. Über die Menge des so abgeschiedenen Eisens, oder wenigstens über die tatsächliche chemische Zusammensetzung der resultierenden Schmelzen, deren Mineralbildung durch mikroskopische Untersuchung festgestellt und zum Vergleich mit ähnlichen natürlichen Mineralbildungen herangezogen wird, werden keine Analysen, nicht einmal Anhaltspunkte gegeben. Eine richtige Auswertung der mit außerordentlicher Mühe durchgeführten Versuche — es sind insgesamt etwa 550 angegeben —, die ein wertvolles Bindeglied zwischen Ergebnissen der Untersuchungen von Schlacken einerseits und natürlichen Gesteinen andererseits sein könnten, ist daher kaum möglich. Dazu tritt noch bei fast allen diesen Versuchen Glas unbekannter Zusammensetzung in beträchtlichen Mengen neben den Kristallausscheidungen auf! Im ganzen stellen diese Versuche, gemäß der Technik ihrer Durchführung, einen Rückschritt gegen die sorgfältigeren Versuchsanordnungen z. B. von MOROZEWICZ (22) dar, die eine viel größere Konstanz der Reaktionsmassen verbürgten.

Von solchen Produkten der Laboratoriumsversuche mit genau bekannten Ausgangsstoffen unterscheiden sich die (metallurgischen) Schlacken offenbar dadurch, daß ihre endgültige Zusammensetzung sich nicht mehr genügend exakt aus derjenigen des Erzmöllers ermitteln läßt, weil von diesen keine genauen Analysen und Mischungsverhältnisse gegeben sind. Eine Vollanalyse der Schlacke ist daher stets bei der Konstitutionsuntersuchung erforderlich. Es ist kein Zweifel, daß mit steigender Vervollkommenung der Hüttenprozesse auch die Erzielung einer in immer engeren Grenzen schwankenden Schlackenzusammensetzung möglich sein wird. Man denke nur an die auffallende Konstanz der Zusammensetzung der Mansfelder Kupferschlacken. In vielen Fällen wird sie durch entsprechende Zusätze besonders herbeigeführt, wenn die Weiterverwendung der Schlacke

eine bestimmte Zusammensetzung erfordert (Thomasschlacke), oder falls andererseits eine Zusammensetzung vermieden werden muß, die die Gefahr des Selbstzerfalls der Schlacke in sich birgt (Eisenhochofenschlacke). Auch das Problem der Durchmischung riesiger Massen von Müllschlacken, zur Erzielung eines einigermaßen gleichbleibenden Endproduktes (86), gehört hierher.

Ähnliches gilt auch für die technische Herstellung eines ganz bestimmten Kristallisationszustandes der Schlacken, als einer sehr wesentlichen Aufgabe moderner Schlackenveredelung. Es ist verständlich, daß in einer früheren Zeit, als solche Prozesse weder technisch möglich noch auch notwendig waren, mangels einer Weiterverwendung der Schlacken, die Kristallbildungen der Schlacken, auch in mineralogischen Untersuchungen, als „zufällige“ Bildungen bezeichnet wurden (BOURGEOIS (47), Zusammenstellung bei DOELTER (8)).

Nach der Art des Ausgangsmaterials, der komplexen chemischen Zusammensetzung und dem Bildungsvorgang müßten endlich diejenigen künstlich gewonnenen Schmelzmassen den Eruptivgesteinen am nächsten stehen, die eben aus solchen erschmolzen und durch erneute Kristallisation erhalten werden. Unter den Laboratoriumsprodukten sind es solche, wie sie u. a. FOUQUÉ, MICHEL-LÉVY, MOROZEWICZ und auch STANSFIELD z. T. dargestellt haben, und von den Produkten industrieller Gewinnung wäre dies der oben erwähnte „Schmelzbasalt“ (107).

Hier hat aber die obige Erörterung (S. 218) ebenfalls schon gezeigt, daß infolge mannigfacher Komplizierungen des Schmelzprozesses, durch Aussaigerungen, Reduktionen, Reaktionen mit dem Ofenfutter, die Schmelzmasse derartige Änderungen erleidet, daß wiederum aus der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials keine genügend genauen Schlüsse auf diejenige des Reaktionsproduktes möglich sind. Zur Beurteilung der Mineralbildung in diesem ist also wiederum eine Kontrolle durch quantitative Analyse des Endproduktes notwendig.

Unter allen vorgenannten Bildungen aus dem Bereich der künstlichen komplexen Silikatsysteme kommt nun den Schlacken eine Besonderheit zu, die sie als besonders geeignet zur Untersuchung der Mineralbildung in komplexen Systemen erscheinen läßt. Das ist die Möglichkeit, Kristalle silikatischer Verbindungen darin in einer Größenausbildung anzutreffen und daraus zu isolieren, daß sie hinreichendes Material zur chemischen Vollanalyse neben der optisch-kristallographischen und röntgenographischen Untersuchung liefern. Vorbedingung dazu ist also nur die Wahl einer Schlacke geeigneter chemischer Zusammensetzung und dazu eines zur Untersuchung geeigneten Kristallisationszustandes. Diese Bedingungen sind aber bei der großen Variation der Schlackenzusammensetzung und bei der Entstehung dieser industriellen Produkte in allergrößten Massen durchaus erfüllbar.

Wie ausschlaggebend dieser Umstand ist, zeigt die Tatsache, daß es bei den komplex zusammengesetzten Reaktionsprodukten exakter Gleichgewichtsuntersuchungen an Silikaten bisher noch nicht möglich war, einzelne der darin entwickelten Kristallarten rein und homogen zu isolieren. Diese Kristallbildungen sind hierfür meist zu klein, weil von mikroskopischen Dimensionen, und außerdem ist ihre Menge zu gering, da zu solchen Versuchen meist nicht mehr als 50—200 mg Substanz insgesamt verwendet werden können.

Andererseits setzen die bisher angegebenen Methoden der Identifizierung von Kristallarten auf kristalloptischem oder röntgenographischem Wege (15) immer voraus, daß man diese Eigenschaften an einem Individuum bekannter chemischer Zusammensetzung schon ermittelt hat. Das experimentelle Studium der chemischen Zusammensetzung solcher Kristallarten in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Bildungsbedingungen einer komplexen Schmelze ist aber gerade das Problem, das hier gefördert werden soll und durch die Untersuchung der Mineralbildungen aus Schlacken auch gefördert werden kann, wie schon Vogt gezeigt hat.

Bei der Auswahl der Untersuchungsobjekte für eine moderne Schlackenforschung werden daher künftig nicht mehr die auffälligen und rasch gewachsenen Kristallbildungen der Hohlräume die Rolle spielen, die sie in der oben betrachteten Entwicklung der mineralogischen Schlackenforschung vorwiegend innegehabt haben. Denn einerseits haben sie zu einer bedauerlichen Verengung der Problemstellung und außerdem noch zu unüberwindlichen experimentellen Schwierigkeiten bei der Isolierung eines genügend homogenen Untersuchungsmaterials geführt. Für eine Erforschung der Mineralbildung in Schlacken unter Berücksichtigung ihrer vollen Paragenese scheinen Produkte einer langsamen Kristallisation großer Schlackenmassen, mit einer angenähert körnigen Struktur und möglicher Abwesenheit von Glas, am besten geeignet. Dadurch allein ist die Möglichkeit gegeben, die ganze zu einem gegebenen Bauschalchemismus und zu gegebenen Bildungsbedingungen gehörende Paragenese von Kristallarten zu beobachten und zu erfassen.

Außer dem Studium solcher Endzustände der Schlackenkristallisation bieten die technischen schlackenbildenden Prozesse auch noch die Möglichkeit, Proben aus verschiedenen Stadien des Schmelzvorganges, der Abkühlung und des Kristallisationsverlaufes zu entnehmen, und dadurch Einblick in die Wirksamkeit der verschiedenen Bildungsfaktoren der Schlacke zu gewinnen.

Nach der Erörterung der allgemeinen Aufgaben der vergleichenden Schlackenforschung mögen nunmehr einige konkrete Probleme der Mineralbildung aus Schlacken angeführt werden, deren Klärung eine unmittelbare Bedeutung für die Erkenntnis entsprechender natürlicher



Bildungen hat. Für die Mineralien der Olivingruppe, die bisher die am eingehendsten untersuchten Glieder der Schlackenmineralien sind, wurden schon oben einige kurze Hinweise gegeben (S. 209).

Ein besonderes Interesse hat in jüngster Zeit das Problem der Bildung eisenhaltiger Pyroxene gewonnen, seitdem sie Gegenstand eingehender Gewichtsuntersuchungen an synthetischem Material gewesen sind (4). Eine Reihe überraschender Befunde dieser Untersuchungen und weiterer Fragen, die aus Gründen experimenteller Schwierigkeiten dort nicht gelöst werden konnten, könnten gewiß durch systematische Untersuchungen an Schlackenpyroxenen ergänzt und vertieft werden. Insbesondere ist danach ein intensives Studium des Hedenbergits erwünscht, der eine wichtige Komponente vieler Schlackenbildungen darstellt, und der nach dem Ergebnis der Gleichgewichtsuntersuchungen am synthetischen Material einen inkongruenten Schmelzpunkt hat. — Auch zu der wichtigen Frage, unter welchen Bedingungen Tonerde in den Chemismus der Pyroxene eintritt, könnten Untersuchungen an geeignet ausgewählten Schlackenbildungen wesentliche Beiträge bringen, nachdem es nicht möglich war, die Frage durch optische Untersuchung der Produkte synthetischer Gleichgewichtsversuche zu entscheiden.

Ein zentrales Problem der Petrologie berühren ferner die Beiträge, die der Aufklärung von Chemismus und Bildungsbedingungen der Melilithe dienen. Während die Bildung des Meliliths in Naturgesteinen einerseits als Folge der Kalkassimilation angesehen wird, erscheint sie andererseits nach der Untersuchung von BOWEN (3) als Folge inkongruenter Schmelzerscheinungen im System Diopsid-Nephelin. BUDDINGTON (6) wiederum wies die inkongruente Schmelzung vieler Glieder der Melilithgruppe und andererseits ihre Stabilisierung durch geringe Alkaligehalte nach. Da wiederum die an den synthetischen Produkten ermittelten optischen Daten keine genügenden Schlüsse auf den überaus komplexen Chemismus gestatten, könnten auch zu diesem Problem systematische Konstitutionsuntersuchungen von Melilithen aus Schlacken wertvolle Beiträge liefern.

Auch über die Bildungsbedingungen der basischen Plagioklase sind aus Schlackenuntersuchungen interessante Beiträge zu erwarten, nachdem L. KOCH (82) diese als häufige Bestandteile kristalliner Steinkohlen- und Müllschlacken nachgewiesen hat.

Nachdem in jüngster Zeit die exakten Gleichgewichtsuntersuchungen an Silikaten auch auf das Gebiet hochkomplexer und eisenhaltiger Systeme übergegangen sind, wird der Mangel an sorgfältigen, nach modernen Gesichtspunkten durchgeführten Konstitutionsuntersuchungen von Schlackenmineralien, die mit den Produkten der Synthese verglichen werden könnten, besonders offenbar. Die chemische und mineralogische Untersuchung der Mineralbildungen komplexer

Schlacken ist daher für die Zukunft nicht nur eine sehr reizvolle, sondern eine durchaus notwendige und auch erfolgversprechende Aufgabe. Wegen bestimmter, vorläufig noch unüberwindlicher Schwierigkeiten experimenteller Gleichgewichtsstudien ist die Schlackenforschung dazu berufen, einen wichtigen und unerläßlichen Anteil in der Erforschung der heterogenen Gleichgewichte polynärer Silikatsysteme zu nehmen, zu denen ja auch die natürlichen Eruptivgesteine gehören. Bei einer solchen Bewertung ihrer Aufgabe dürfte es aber in der Zukunft nicht mehr vorkommen, daß eine Schlackenbildung allein wegen einer äußerlich auffallenden Eigenheit, als eine „Kuriosität“, als eine „Zufallsbildung“ untersucht wird, wie es so kennzeichnend ist für die oben dargestellte Entwicklung des Forschungszweiges. Es dürfte weiterhin nicht mehr vorkommen, daß die Ergebnisse eingehender Untersuchungen von Schlackenmineralien in späteren zusammenfassenden Arbeiten mit genetischen Zielen allein deshalb keine Auswertung finden können, weil in ihrer Darstellung irgendwelche Auslassungen, irgendwelche methodische Lücken geblieben sind, die durch kleine zusätzliche Angaben bei der Originaluntersuchung leicht hätten vermieden werden können. Der Aufwand an experimenteller Arbeit, die zu einer Konstitutionsuntersuchung von komplex zusammengesetzten Silikatmineralien erfordert wird, scheint dafür wirklich zu groß.

#### 4. Petrologische Probleme der homogenen Schlackenschmelzflüsse

Die vorstehenden Ausführungen beschäftigen sich insgesamt nur mit den Kristallisationen aus Schlackenschmelzflüssen als den Bildungen heterogener Gleichgewichte. Naturgemäß sind Vorgänge, die sich nur in der homogenen schmelzflüssigen Phase vollziehen, nicht Gegenstände der mineralogischen Schlackenforschung gewesen. Solche Vorgänge gewinnen aber große Bedeutung für diesen Forschungszweig, wenn er sich mehr und mehr dem petrologischen Problem der Mineralbildung in ihrer Abhängigkeit vom Molekularzustand der Schmelze zuwendet.

Die Zahl neuerer technischer Untersuchungen mit technisch-wirtschaftlichen Zielen, die den schmelzflüssigen Zustand der Schlacken betreffen, ist sehr erheblich. Gleichwohl wurden diese Arbeiten im 1. Teil nicht angeführt, da sie einerseits durchweg ohne jede Beziehung zur mineralogischen Forschung angesetzt worden sind und andererseits von dieser bisher keine Auswertung erfahren haben. Da es aber durchaus möglich ist, daß das in ihnen angehäuften Material experimenteller Untersuchungen auch zur Förderung oder Beleuchtung bestimmter petrologischer Probleme herangezogen werden wird, seien wenigstens die wichtigsten in ihnen behandelten Probleme kurz angedeutet:

An erster Stelle stehen die sehr wichtigen Arbeiten über die Viskosität der Schlackenschmelzflüsse (die ja auch ein Ausdruck des molekularen Zustandes derselben ist), Untersuchungen, die die Abhängigkeit dieser Viskosität von der chemischen Zusammensetzung, der Temperatur, der thermischen Vorbehandlung, von zugesetzten Flußmitteln usw. betreffen.

Von den Arbeiten, die sich speziell mit der Viskosität der Eisenhochofenschlacken befassen, sei hier nur diejenige von F. HARTMANN (71)<sup>1)</sup> angeführt, deren Ergebnisse in Verbindung mit dem Zustandsdiagramm des Systems  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  dargestellt werden. Eine sehr eingehende Untersuchung der Viskositätsverhältnisse der Mansfelder Kupferschlacken unternahmen K. ENDELL und Mitarbeiter (57, 58). Ihre mit erheblichem experimentellem Aufwand durchgeführten Messungen bei hohen Temperaturen bestätigen zahlenmäßig die Reihenfolge, die schon I. H. L. Vogt (129) für die viskositäts erhöhende oder -erniedrigende Wirkung der einzelnen schlackenbildenden Oxyde rein empirisch abgeleitet hatte.

Mit den Viskositätseigenschaften der Schlacken hängt auch das neuerdings praktisch bedeutsame Problem der Herstellung bimssteinartiger Schaumslaggen zusammen (62, 67, 68). Für den Petrographen ist es von großem Interesse, die experimentellen Befunde über die Verschäumbarkeit verschiedener Schlackenmassen in Vergleich zu den entsprechenden Naturbildungen zu setzen. Andererseits ist kein Zweifel, daß dieses technische Problem eine wertvolle Förderung aus dem Erfahrungsschatz der Petrographie erfahren könnte.

Sehr bedeutend ist ferner die Zahl der technischen Untersuchungen, die dem Studium und der quantitativen Bestimmung des Angriffs verschiedenster Schlackenschmelzflüsse auf die Materialien des Ofenfutters gewidmet sind. Es befinden sich darunter auch solche, die eine petrographische Untersuchung der entstehenden Reaktionsprodukte vornehmen (118). In den Arbeiten von H. SALMANG und Schülern (112) führten solche Studien zu einer neuartigen Auffassung der „pyrochemischen“ Wirkungsweise der einzelnen Schlackenkomponenten im Schmelzfluß. Ein Vergleich solcher Vorgänge mit denjenigen der Kontaktmetamorphose und der Assimilation natürlicher magmatischer Schmelzflüsse gestattet sicher, noch interessante Einblicke in die Wirkungsweise derselben zu tun.

Das Problem der Entmischung im flüssigen Zustande, als der Grundlage der metallurgischen schlackenbildenden Prozesse, wurde schon oben gestreift (S. 205; vgl. auch (20), ebenfalls dasjenige der Wirkung flüchtiger Komponenten auf die Eigenschaften der Schlackenschmelzflüsse und ihrer Kristallisationen (S. 224).

<sup>1)</sup> dort weitere Literaturangaben! vgl. (92a).



Insgesamt lassen gerade die im letzten Abschnitt berührten Probleme der Schlackenforschung erkennen, daß aus ihrer Untersuchung nicht nur die Petrologie noch wertvolle Erkenntnisse schöpfen kann, sondern daß umgekehrt die Erfahrungen der Petrographie den technischen Forschungen über die Konstitution der Schlacken bei dem Ansatz und der Auswertung der Untersuchungen dienlich sein können. Die Arbeiten des Geophysikalischen Laboratoriums geben das beste Beispiel einer solchen vielseitigen Auswertung streng wissenschaftlicher Untersuchungen für wissenschaftlich und technisch bedeutsame Probleme. Dies sollte ein weiterer Ansporn für die mineralogische und petrographische Forschung sein, sich der Durchforschung der Schlackenwelt mehr als bisher zu widmen.

## Literaturverzeichnis

### 1. Allgemeine und petrographische Literatur

1. BOEKE-EITEL, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. Berlin 1923.
2. BOWEN, N. L., The evolution of the igneous rocks. Princeton 1928.
3. —, Genetic features of alnoitic rocks at Isle Cadieux, Quebec. Amer. J. Sci. 1922, Bd. (5) 3, S. 1—34.
4. BOWEN, N. L. u. SCHAIRER, J. F., The system  $\text{MgO—FeO—SiO}_2$ . Amer. J. Sci. 1935, Bd. (5) 29, S. 150—217.
5. BOWEN, N. L., SCHAIRER, J. F. u. POSNJAK, E., The system  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$ . Amer. J. Sci. 1933, Bd. (5) 25, S. 273—297.
6. BUDDINGTON, A. F., On some natural and synthetic melilites. Amer. J. Sci. 1922, Bd. (5) 3, S. 35—87.
7. CLASSEN, A., Handbuch der analytischen Chemie. II. Teil: Quantitative Analyse. 8. u. 9. Aufl. Stuttgart 1924.
8. DOELTER, C., Handbuch der Mineralchemie, Bd. I u. II. Dresden u. Leipzig 1912.
9. EITEL, W., Die Konstitution der Silikate. Naturwiss. 1928, Bd. 16, S. 421—423.
10. —, Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig 1929.
11. —, Die Struktur des Wollastonits. Fortschr. Min. 1936, Bd. 20, S. 38.
12. FOUQUÉ, F. et LÉVY, M., Synthèse des minéraux et des roches. Paris 1882.
13. GOLDSCHMIDT, V. M., Über die Massenverteilung im Erdinnern. Naturwiss. 1922, Bd. 10, S. 918—920.
14. —, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente. II. Kristiania 1924.
15. —, Neue Wege und Gesichtspunkte bei der Synthese von Mineralien und Gesteinen. Naturwiss. 1932, Bd. 20, S. 337—340.
16. HALL, JAMES, Experiments on whinstone and lava 1798. Edinb. Roy. Soc. Trans. 1805, Bd. V, S. 8, 58.
17. HILLEBRAND, W. F., The analysis of silicate and carbonate rocks. Washington 1919.
18. KOCH, L., Die Methodik der silikatchemischen Forschung und ihre Beziehungen zur allgemeinen Methodik der chemischen Erforschung fester Körper. Vortrag, gehalten vor der Chemischen Gesellschaft Bonn 1933. Vgl. Ref. in Z. f. angew. Chemie 1933, Bd. 46, S. 72.
19. LAGORIO, A., Über die Natur der Glasbasis, sowie der Krystallisationsvorgänge im eruptiven Magma. Tscherm. Min. Petr. Mitt. 1887, Bd. 8, S. 421—529.

20. LORENZ, R. u. EITEL, W., Die Dispersoide der Mineralwelt und der Schlacken. Aus: Die Pyrosole, S. 259—278. Leipzig 1926.
21. MACHATSCHKI, F., Die Summenformel der Melilithe. Cbl. f. Min. 1930, A, S. 278—284.
22. MOROZEWICZ, J., Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma. Tscherm. Min. Petr. Mitt. 1899, Bd. 18, S. 1—90, 105—240.
23. NIGGLI, P., Neuere Mineralsynthesen. Fortschr. Min. Krist. Petr. 1923, Bd. 8, S. 69—89.
24. —, Gesteins- und Mineralprovinzen. Berlin 1923.
25. —, Lehrbuch der Mineralogie, Bd. II, 2. Aufl. Berlin 1926.
26. —, Prinzipielle Bemerkungen zum Problem der magmatischen Differentiation. C. R. XV. Congr. Geol. Intern. Pretoria (1929) 1931, Bd. 2, S. 3—8.
27. RANKIN, G. A., The ternary system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Amer. J. Sci. 1915, Bd. (4) 39, S. 1—79.
28. ROSENBUSCH, H., Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine. 4. Aufl. 1905.
29. STANSFIELD, J., Assimilation and petrogenesis. Separation of ores from magmas. Urbana, Illinois, 1928.
30. STEININGER, J., Geognostische Beschreibung der Eifel. Trier 1853.
31. VOGT, I. H. L., Z. prakt. Geol. 1899, S. 250/51.
32. —, Physikalisch-chemische Gesetze der Kristallisationsfolge in Eruptivgesteinen. Tscherm. Min. Petr. Mitt. 1906, Bd. 24, S. 437—542.
33. —, Über anchimonomineralische und anchieutektische Eruptivgesteine. Ges. Wiss. Kristiania 1908.
34. —, The physical chemistry of the cristallisation and magmatic differentiation of igneous rocks. Journ. Geol. 1921, Bd. 29, S. 318 ff.; 1923, Bd. 31, S. 233—252.
35. WASHINGTON, H. S., Chemical analyses of igneous rocks. U. S. Geol. Surv. Profess. Paper 99. Washington 1917.
36. —, The chemical analysis of rocks, 4th. revised and rewritten edit. New York 1930.
37. WEYL, W. u. EITEL, W., Die Konstitution des Glases im Lichte der Solvatationstheorie. Naturwiss. 1932, Bd. 20, S. 422—425.

## 2. Schlackenliteratur

38. ÅKERMAN, R., Über die zur Schmelzung der verschiedenen Hochofenschlacken nötigen Wärmemengen. Stahl u. Eisen 1886, Bd. 6, S. 387—396.
39. ANGEL, F., Über eine besonders schön kristallisierte alpenländische Hochofenschlacke (Melilith-Schefferit-Olivin). Z. f. Krist. 1928, Bd. 68, S. 157—176.
40. BÄCKSTRÖM, H., Über angeschwemmte Bimssteine und Schlacken der nordeuropäischen Küsten. Bih. till K. svenska Vet.-Akad. Handl., Bd. 16, Afd. II, No. 5. Stockholm 1890.
41. BELJANKIN, D., Scories de haut fourneau dans la Presqu'île de Kola et à Nowaya Semlia. C. r. Acad. Sc. URSS. 1930, S. 245—250. Russisch, m. franz. Resumé.
42. BELJANKIN, D. u. BESBODOROW, M., Die Zusammensetzung, Struktur und Entstehung der Stalaktite in den Brennern der Glasschmelzöfen. Keram. Rundschau 1928, Bd. 36, H. 30/1.
43. — u. —, Kontakmetamorphe Bildungen in der Technik. C. r. Acad. Sci. USSR. 1929.
44. BERGT, W., Die mineralische Zusammensetzung einiger vor- und frühgeschichtlicher Eisenschlacken. Sitz.-Ber. u. Abh. d. Naturw. Ges. Isis in Dresden, Jahrg. 1929, S. 25—28. Dresden 1930.
45. BIGOT, M., Le pavage en verres basiques. La Céramique et la Verrerie 1925, Bd. 44, S. 279.
46. BORCHERS, W., Metallhüttenbetriebe, Bd. I. Kupfer. Halle (W. Knapp) 1915.
47. BOURGEOIS, L., Reproduction artificielle des Minéraux. Bd. II der Encyclopédie Chimique. Paris 1884.

48. BOWEN, N. L., Crystals of iron-rich pyroxene from a slag. Journ. Wash. Acad. Sci. 1933, Bd. 23, S. 83—87.
49. —, Vogtite, isomorphous with wollastonite. Journ. Wash. Acad. Sci. 1933, Bd. 23, S. 87—94.
50. BRAUNS, R., Beobachtungen an Schmelzbasalt. Cbl. f. Min. 1928, A, S. 348—351.
51. BUSS, K. u. RÜSBERG, F. W., Mineralogisch-chemische Untersuchungen an Olivin- und Melilithkristallen in Hochofenschlacken. Cbl. f. Min. 1913, S. 625—634.
52. CARSTENS, C. W. u. KRISTOFFERSEN, KR., Schlackenstudien mit besonderer Berücksichtigung der manganhaltigen Schlacken. N. Jb. f. Min. 1931, A, Beil.-Bd. 62, S. 163—196.
53. CARSTENS, C. W., Zur Frage des Titanminerals in den ultrabasischen titanhaltigen Schlacken. Z. f. Krist. 1931, Bd. 77, S. 504—505.
54. —, Tridymit als Schlackenmineral. Cbl. f. Min. 1933, A, S. 321—322.
55. CISSARZ, A. u. MORITZ, H., Untersuchungen über die Metallverteilung in Mansfelder Hochofenprodukten und ihre geochemische Bedeutung. Metallwirtschaft 1933, Bd. 12, S. 131—136.
56. DEUVORST, D., Zusatz von Flußpat im Kupolofen. Bull. Ass. techn. Fonderie 1932, Bd. 6, S. 48—49. Ref. Chem. Zbl. 1932, Bd. II, S. 1501.
57. ENDELL, K., MÜLLENSIEFEN, W. u. WAGENMANN, K., Über die Viskosität der Mansfelder Kupferhochofenschlacken in Abhängigkeit von Temperatur, chemischer Zusammensetzung und Kristallisation. Metall u. Erz 1932, Bd. 29, S. 368—375.
58. —, — u. —, Über den Einfluß der wichtigsten Schlackenbildner auf die Temperatur-Viskositätsbeziehungen der Mansfeld-Schlacke. Metall u. Erz 1933, Bd. 30, S. 425—431.
59. FABER, W., Die Mineralien der Bleischlacken. Anwendung gesteinskundlicher Untersuchungsmethoden auf Schlacken. Chemie d. Erde 1935, Bd. 10, S. 67—115.
60. FRANKE, R., Mansfeldisches Hüttenwesen. Nach dem Stande des Betriebes im Jahre 1914. Halle (Saale) 1915.
61. —, Neuerungen im Mansfeldischen Hüttenwesen. Jahrb. d. Halleschen Verbandes für d. Erforschung der Mitteldeutschen Bodenschätze u. ihre Verwertung 1919, Bd. 1, S. 105—116.
62. FRISAK, ARVID, Schaumsteine. Neues Verfahren zur Herstellung von Leichtsteinen aus Hochofen- und anderen Schlacken. Stahl u. Eisen 1923, Bd. 43, S. 1219—1228.
63. FUCHS, C. W. C., Die künstlich dargestellten Mineralien. Harlem 1872.
64. GALOPIN, RAYMOND, Contribution à l'étude des scories de hauts fourneaux. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 1930, Bd. 10, S. 209—227.
65. GRÜN, R. u. MANECKE, H., Das Vergießen und Tempern von Silikatschmelzen unter besonderer Berücksichtigung der Müllschlacke. Z. angew. Ch. 1931, Bd. 44, S. 985—990.
66. GURLT, A., Übersicht der pyrogeneten künstlichen Mineralien, namentlich der krystallisierten Hüttenerzeugnisse. Freiberg 1857.
67. GUTTMANN, A., Gewinnung und Eigenschaften von Hochofenschlackschlacke. Stahl u. Eisen 1933, Bd. 54, S. 921—928.
68. —, Die Verwendung der Hochofenschlacke. 2. Aufl. Düsseldorf 1934.
69. HALLIMOND, A. F., The crystallography of Vogtite, an anorthic metasilicate of iron, calcium, manganese and magnesium, from acid steel-furnace slags. Min. Mag. 1919, Bd. 18, S. 368—372.
70. —, On monticellite crystals from a steelworks mixer slag. Min. Mag. 1921, Bd. 19, S. 193—195.
71. HARTMANN, F., Untersuchungen über die Viskosität von Eisenhüttenschlacken. Stahl u. Eisen 1934, Bd. 54, S. 564—572.
72. HAUSMANN, I. F. S., Specimen crystallographiae metallurgicae. Göttingen 1817.



- 72a. HAUSMANN, I. F. S., Beiträge zur Kenntnis der Eisenhochofenschlacken. Mit einem geologischen Anhang. Stud. Götting. Ver. Bergmänn. Freunde 1854, Bd. 6, S. 323—424.
73. HERTY, C. H., Schlackenführung und Schlackenüberwachung. Stahl u. Eisen 1934, Bd. 54, S. 610—612.
74. HLAWATSCH, C., Bestimmung der Doppelbrechung für verschiedene Farben an einigen Mineralien. II. Akermanit-Melilith-Gehlenit. Tscherm. Min. Petr. Mitt. 1904, Bd. 23, S. 415—450.
75. —, Eine triklin, rhodonitähnliche Schlacke. Z. f. Krist. 1906, Bd. 42, S. 590—593.
76. HOFFMANN, W., Mansfeld-Gedenkschrift zum 725jährigen Bestehen des Mansfeld-Konzerns. Berlin 1925.
77. HOFMANN-DEGEN, K., Über die Schlacke der Clausthaler Silberhütte, eine Eisenfrischschlacke aus Bochum und eine neue Silikatfamilie vom Typus  $R_3Si_2O_7$ . Sitz.-Ber. Heidelb. Akad. d. Wiss., Abt. A, Math.-nat. Kl., Abh. 1919, Bd. 14, S. 102.
78. HOLLMANN, E., Zum Kleingefüge kalkreicher Schlacken und deren Zerfall. Stahl u. Eisen 1919, Bd. 39, S. 57—62, 91—95.
- 78a. HOLMQUIST, P. J., Sur la formation de la Mélanite dans les briques de silice des fours Martin. Geol. Fören. Förhandl. 1925, Bd. 47, S. 215—222.
79. KOCH, Beiträge zur Kenntnis krystallinischer Hüttenprodukte. Göttingen 1822.
80. KOCH, L., Über das System: Wollastonit-Anorthit-Pyroxen. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Schlacken.) N. Jb. f. Min. 1930, Beil.-Bd. 61, Abt. A, S. 277—320.
81. —, Konstitution und Kristallisationsverlauf der basischen Eisenhochofenschlacken und ihre Beziehungen zu silikatischen Mehrstoffsyste men. N. Jb. f. Min. 1933, Beil.-Bd. 67, Abt. A, S. 401—427.
82. —, Zur vergleichenden Betrachtung magmatischer und nichtmagmatischer Silikatsysteme. Cbl. f. Min. 1933, Abt. A, S. 219—225.
83. —, Chemische und mineralogische Verwandtschaftsbeziehungen von Schlacken und magmatischen Gesteinsbildungen. Fortschr. d. Min. 1933, Bd. 18, S. 24—26.
84. KRENNER, J., Manganspinelle in der Hochofenschlacke von Menyhaza. Z. f. Krist. 1907, Bd. 43, S. 473—475.
85. KUHN, Müllschlackensteine. Tonindustrie-Ztg. 1924, S. 1181—1183, 1211—1213.
86. KURTH, Die Entwicklung der Müllverwertung. „Die Städtereinigung“ 1930, H. 17.
87. LEONHARD, K. C. v., Hüttenerzeugnisse und andere auf künstlichem Wege gebildete Mineralien als Stützpunkte geologischer Hypothesen. Stuttgart 1858.
88. LESSING, R., Die Mineralbestandteile der Kohle. Zeitschr. Oberschles. Berg- u. Hüttenm. Ver. 1928, Bd. 67, S. 215—221.
89. LOEWINSON-LESSING, F., Einige Betrachtungen über magmatische und nichtmagmatische Silikatsysteme. Min. Petr. Mitt. 1932, Bd. 43, S. 45—62.
90. LUNDE, G. u. FELLEBERG, Th. v., Das Vorkommen des Jods in Eisen und Eisen-schlacken. Z. anorg. Chem. 1927, Bd. 165, S. 225—248.
91. MACCAFFERY, R. S. u. OESTERLE, I. F., Composition of iron blast furnace slags. Year-Book Americ. Iron Steel Inst. 1924, S. 285—307. Ref. Stahl u. Eisen 1925, Bd. 45, S. 592—594.
92. MACCAFFERY, R. S., OESTERLE, I. F. u. SCHAPIRO, L., Composition of iron blast furnace slags. Amer. Inst. Min. Metall. Engin. Techn. Publ. 1926, No. 19.
- 92a. MACCAFFERY, R. S., OESTERLE, F. J. u. SCHAPIRO, L., Viscosity of blast iron furnace slags. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Iron Steel Div. 1932, Bd. 100, S. 64—110.
93. MACDOWELL, S. I. u. LEE, H. C., A petrographic study of some slags from boiler furnaces. J. Amer. Ceram. Soc. 1928, Bd. 11, S. 35—41.
94. MALLARD, E., Sur quelques produits des incendies dans les houillères de Commen-try. Bull. Soc. Min. France 1881, Bd. 4, S. 230.

95. MALLARD, E., Sur la production du phosphore du fer cristallisé et du feldspath anorthite, dans les incendies des houillères de Commentry. C. r. 1881, Bd. 82, S. 933—935.
96. Die Mansfeldsche Kupferschieferbauende Gewerkschaft. Der Kupferschieferbergbau u. d. Hüttenbetrieb zur Verarbeitung der gewonnenen Minern. Eisleben 1889.
97. Die Mansfeldsche Kupferschieferbauende Gewerkschaft. Festschrift zum 10. Deutschen Bergmannstage, 10.—12. Sept. 1907. Eisleben 1907.
98. MEYER, O. u. GÖRRISSEN, J., Die Entschwefelung von Stahlbädern durch Flußspat Arch. f. Eisenh. 1934/35, Bd. 7, S. 665—672.
99. MIEHR, W., Die wichtigsten Eigenschaften feuerfester Baustoffe für Braunkohlenfeuerungen. Braunkohle 1933, Bd. 32, S. 757—765, 778—783.
100. MITSCHERLICH, E., Über die künstliche Darstellung der Minerale aus ihren Bestandteilen. Abhandl. d. k. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1822—1823.
101. MOSKWIN, A. W., Tephroit aus vorzeitlichen Schlacken. Trav. Inst. Pétrogr. Acad. Sci. URSS. Leningrad 1933, Livr. 4, S. 40—51. Ref. N. Jb. f. Min. RI 1934, S. 358.
102. MÜLLER, H., Über sogenannte Pflockstruktur bei Anorthit. Cbl. f. Min. 1930, A, S. 492—498. Mit 4 Fig.
103. —, Über den Einfluß einiger Flußmittel auf den Schmelzpunkt und das Gefüge von Flugaschenschmelzen. „Die Städtereinigung“ 1930, S. 500—505.
104. National Slag Association, chemical and petrographic Composition of slag. Symposium Nr. 11. 1928. National Slag Association, Cleveland, Ohio, 937 Leader Bldg.
105. OETKEN, F. A. u. KOLB, V., Die neue Müllverbrennungsanstalt der Stadt Hamburg. „Die Städtereinigung“ 1933, S. 27—33.
106. PORTEVIN, A., Le basalte fondu. Mém. Soc. Ing. Civils de France 1928, S. 266—300.
107. RISSE, K., Herstellung und Eigenschaften von Schmelzbasalt. Arch. f. Eisenhüttenw. 1930, Bd. 3, S. 437—440.
108. RITTMEISTER, W., Eigenschaften und Gefügebestandteile der Ruhrkohlen. Glückauf 1928, Bd. 64, S. 589—594, 624—637.
109. ROSIN, P., Das Ascheproblem in der Feuerung. Braunkohle 1931, Bd. 30, S. 628—645.
110. RÜSBERG, F. W., Mineralogisch-chemische Untersuchungen an Olivin- und Melilithkristallen in Hochofenschlacken. Inaug.-Diss. Münster i. W. 1912.
111. —, Über Augit und Wollastonit in Hochofenschlacken. Cbl. f. Min. 1913, S. 689—696.
112. SALMANG, H., Die pyrochemische Reihe der Oxyde. Z. angew. Ch. 1931, Bd. 44, S. 908—912.
113. SCHEERER, H., mit Beitr. v. P. GROTH. Über eine krystallisierte Bessemerschlacke. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1871, Bd. 30, S. 21.
114. SCHNIEDERHÖHN, H., Mikroskopische Zusammensetzung und Gefüge verschieden vorbehandelter Thomasschlacken und ihre Beziehung zur Zitronensäurelöslichkeit. Mitt. a. d. K. W. I. f. Eisenforsch. z. D'dorf 1928, Bd. 10, S. 213—223.
115. —, Weitere Untersuchungen über das Kleingefüge verschieden vorbehandelter Phosphatschlacken und seinen Zusammenhang mit der Zitronensäurelöslichkeit. Mitt. a. d. K. W. I. f. Eisenforsch. z. D'dorf 1931, Bd. 8, S. 109—120.
116. SEGER, H. u. CRAMER, E., Künstlicher Zementkalk und Kohlenasche. Tonindustrie-Ztg. 1933, Bd. 57, S. 86.
117. SEIDL, F., Wirtschaftliche und statistische Untersuchungen über die Müllverbrennung. „Die Städtereinigung“ 1934, S. 111—113, 127—134, 144—147.
118. SIMPSON, H. E., An investigation of the action of coal-ash slags on fire bricks by microscopic methods. J. Americ. Ceram. Soc. 1932, Bd. 11, S. 520—535.

119. STAHL, W., Kristallisierte Schlacke. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1904, Bd. 63, S. 273—274.
120. —, Eine Oberharzer Schlacke vom Bleierzschmelzen. Z. anorg. Ch. 1932, Bd. 206, S. 356.
121. TANNHÄUSER, F., Fortschritte auf dem Gebiet der Müllverwertung. Technische Rundschau 1920, Nr. 12, 26. V. 20.
122. TOROPOW, N. A., Über Fayalitschlacke des Karabaschwerkes. Trav. Inst. Pétrogr. Acad. Sci. URSS. Leningrad 1933, Livr. 4, S. 52—59 (russisch). Ref. N. Jb. f. Min. RI 1934, S. 358.
123. UHDE, O., Zur Frage der Müllschmelzung. „Die Städtereinigung“ 1934, S. 334—347, 373—380.
124. UHLITZSCH, H., Über die Schlackenbildung im Kupolofen, unter besonderer Berücksichtigung von Flußspat. Stahl u. Eisen 1931, Bd. 51, S. 719. Vortragsref.
125. VOGELSANG, H., Über die mikroskopische Struktur der Schlacken und über die Beziehungen der Mikrostruktur zur Genesis der krystallinischen Gesteine. Pogg. Ann. 1864, 5. Reihe, 1. Bd., S. 101—125.
126. —, Die Kristalliten. Bonn 1875.
127. VOGT, I. H. L., Studier over Slagger I, Bihang till k. svenska. Vetenskabs-Akademiens Handlingar 1884, Bd. 9, S. 1—302.
128. —, Beiträge zur Kenntnis der Gesetze der Mineralbildung in Schmelzmassen und in den neovulkanischen Ergußgesteinen. Archiv for Mathematik og Naturvidenskab, Kristiania 1888/90, Bd. 13—14.
129. —, Die Silikatschmelzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und Schmelzpunkterniedrigung. Kristiania 1903/34.
130. —, Kap. „Die Schlacken“ in C. DOELTER, Handb. d. Mineralchemie, Bd. I, S. 925—957. Dresden 1912.
131. —, Die Sulfid-Silikatschmelzlösungen. I. Die Sulfidschmelzen und die Sulfid-silikatschmelzen. Videnskabs Selskabets Skr. I. Math. Naturw. Kl., Nr. 1, 1918. Kristiania 1919.
132. VÖLKER, W., Die Schlacken vom Blei- und Kupfererzschmelzen. Archiv f. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen 1931, Bd. 1, S. 162—208.
133. WAGENMANN, K., Einige Grundlagen und wesentliche Gesichtspunkte zur Frage einer günstigeren Verarbeitung Mansfeldscher Minern unter besonderer Berücksichtigung eines Aufbereitungsprozesses. Metall u. Erz 1926, Bd. 23, S. 149—154.
134. ZAMBONINI, F., Über eine kristallisierte Schlacke der Seigerhütte bei Hettstedt, nebst Bemerkungen über die chemische Zusammensetzung des Meliliths. Z. f. Krist. 1905, Bd. 41, S. 226—234.



# Neuere Forschungen über Mehrstoffsyste<sup>m</sup>e mit Eisenoxyden

Von

**H. zur Strassen,**  
Berlin-Dahlem

Mit 38 Abbildungen im Text

## Inhaltsübersicht

	Seite
I. Das System Fe—O . . . . .	240
a) Das Gebiet Fe—Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	240
b) Das Gebiet Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> —Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	244
II. Mehrstoffsyste <sup>m</sup> e mit Eisenoxydul . . . . .	247
1. Das System FeO—SiO <sub>2</sub> . . . . .	247
2. Das System MgO—FeO—SiO <sub>2</sub> . . . . .	250
3. Das System CaO—FeO—SiO <sub>2</sub> . . . . .	255
4. Das System FeO—P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	264
III. Mehrstoffsyste <sup>m</sup> e mit Eisenoxyd . . . . .	264
1. Das System Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> . . . . .	264
2. Das System Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> —Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> . . . . .	266
3. Das System CaO—Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> . . . . .	268
4. Das System CaO—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	269
5. Das System CaO—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> . . . . .	273
6. Das System Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	278
IV. Systeme mit Eisenoxyden verschiedener Wertigkeit . . . . .	279
1. Das System FeO—Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub> . . . . .	279
2. Das System MgO—FeO—Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	281
3. Das System CaO—Fe—Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	283
Literaturverzeichnis . . . . .	287

Über die Rolle, welche die Eisenoxyde bei dem Aufbau mineralogisch und technisch wichtiger Systeme spielen, haben wir bis vor wenigen Jahren nur sehr lückenhafte Kenntnisse besessen. An Schmelzdiagrammen ist in den „Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie“ von BOEKE-EITEL im Jahre 1922 überhaupt nur das System CaO—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verzeichnet. Die Schwierigkeiten, die sich der syste-

matischen Untersuchung entgegenstellten, lagen einerseits in dem Unvermögen, die beiden Oxydationsstufen des Eisens sauber voneinander zu scheiden, andererseits in der chemischen Aggressivität der eisenoxydhaltigen Schmelzen gegenüber allen Tiegelmateriellen.

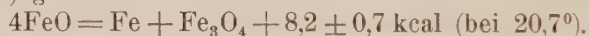
Erst in den letzten 10 Jahren hat mit der Verfeinerung der experimentellen Methodik, dem Bedürfnis der hüttenmännischen und Silikatindustrien und der petrographischen Forschung eine rasche Entwicklung eingesetzt. Dabei haben sich eigenartige und verwickelte Verhältnisse herausgestellt, und außerdem praktisch sehr bedeutsame Resultate ergeben, die z. B. die Portlandzementindustrie auf eine neue Grundlage gestellt haben. Es erscheint daher angezeigt, über diese Ergebnisse im Zusammenhang zu berichten.

## I. Das System Fe—O

Zum Verständnis der Mehrstoffsysteme mit Eisenoxiden ist es notwendig, erst die reinen Komponenten, also Eisenoxydul und Eisenoxyd, zu besprechen, was nur im Rahmen des binären Systems Eisen—Sauerstoff möglich ist.

### a) Das Gebiet Fe—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Die präparative Herstellung von „Eisenoxydul“ ist von jeher auf besondere Schwierigkeiten gestoßen. Bei der Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff, die bis zum Gewichtsverlust von  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub> auf 1Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> getrieben wurde, erhielt man stets ein Gemisch von metallischem Eisen mit Magnetit. Erst neuerdings hat sich herausgestellt, daß es prinzipiell unmöglich ist, wenigstens bei tieferen Temperaturen, FeO darzustellen (G. CHAUDRON (1) und gleichzeitig P. VAN GRONINGEN (2)), weil nämlich FeO in exothermer Reaktion sich in metallisches Eisen und Magnetit zersetzt. Nach den neuesten Daten von ROTH und WIENERT (3) gilt



Da jedoch der thermische Effekt nicht sehr groß ist, wird bei steigender Temperatur ein Punkt erreicht, bei dem die endotherme FeO-Phase stabil wird. Die Umwandlungstemperatur liegt bei 570° C (1, 2).

Der Zerfall der FeO-Phase unterhalb von 570° vollzieht sich so träge, daß sie sich durch Abschrecken leicht fixieren läßt. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt nach CHAUDRON und FORESTIER (10) bei 480°, wo in 24 Stunden 80% des FeO zu Eisen und Magnetit zersetzt sind.

Über die Natur und das Existenzgebiet der oberhalb 570° stabilen FeO-Phase herrscht noch keine vollständige Klarheit. Es ist eine Mischkristallphase, die einen variablen Überschuß von Sauerstoff über die Formel FeO enthält. Bis zur Besprechung der strukturellen Eigen-

art dieser Phase soll angenommen werden, daß der Sauerstoffüberschuß von in FeO gelöstem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  herrührt. Die festen Lösungen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in FeO wurden von R. SCHENCK (4) als „Wüstit“ bezeichnet.

In Abb. 1 ist die Lage des Wüstitgebietes im System Fe—O zu sehen (Zustandschaubild von VOGEL und MARTIN (5), auf Grund von thermischer Analyse und mikroskopischer Gefügeuntersuchung), Abb. 2 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse verschiedener Autoren über die Grenzen des Wüstitfeldes. Wir behandeln das System zunächst an Hand des Diagrammes von VOGEL und MARTIN.

Bei  $575^{\circ}$  (5) liegt der schon erwähnte Umwandlungspunkt L, bei dem ein Magnetmischkristall M und ein Oxoferritmischkristall K zum Wüstit L zusammentreten. Der Wüstitmischkristall L ist mit 23,1%  $\text{O}_2$  um fast 1% sauerstoffreicher als die theoretische reine FeO-Phase. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in der Wüstitphase längs der Kurve LH zu. Die sauerstoffärmste Phase, die mit sauerstoffgesättigtem Eisen (Oxoferrit bzw. Oxo-austenit) im Gleichgewicht ist, behält dagegen bei allen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt J bei  $1380^{\circ}$  die Zusammensetzung von L.

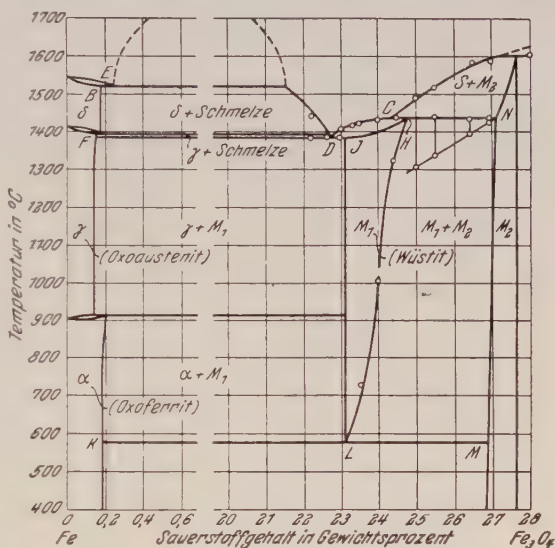


Abb. 1. System Fe— $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (nach VOGEL u. MARTIN).

Tabelle 1 (zu Abb. 1). System FeO— $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Punkt	% $\text{O}_2$	Gleichgewicht	Temperatur
C	24,5	Schmelze C + Magnetitmischkristall N $\rightleftharpoons$	1432°
H	24,7		
N	27,2	Wüstitmischkristall H $\rightleftharpoons$	1380°
F	0,14		
D	22,7	γ-Eisenmischkristall + Wüstitmischkristall J $\rightleftharpoons$	575°
J	23,1		
K	0,18	Wüstitmischkristall L $\rightleftharpoons$	16*
L	23,1		
M	26,8	+ Magnetitmischkristall M	



Daraus ergibt sich die überraschende Konsequenz, daß auch über  $575^{\circ}$  eine reine  $\text{FeO}$ -Phase überhaupt nicht existiert. Was gewöhnlich als „Schmelzpunkt von  $\text{FeO}$ “ bezeichnet wird, ist die Temperatur des Eutektikums D zwischen Wüstit J und Oxo-austenit F. Das an Magnetit gesättigte Grenzglied H ( $24,7\%$   $\text{O}_2$ ) schmilzt bei  $1432^{\circ}$  inkongruent unter Abscheidung von Magnetit.

Inwieweit die Ergebnisse von VOGEL und MARTIN mit denen von R. SCHENCK und DINGMANN (4), PFEIL (6), H. SCHENCK und HENGLER (7) sowie von JETTE und FOOTE (8) übereinstimmen, ist aus Abb. 2 zu entnehmen. Nach JETTE und FOOTE wird die Kurve der an Magnetit gesättigten Wüstitmischkristalle oberhalb  $1100^{\circ}$  rückläufig.

Es muß noch hervor-

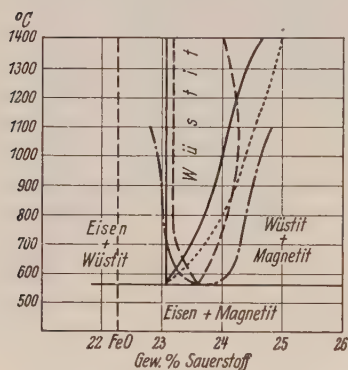


Abb. 2.

Die Grenzen des Wüstitfeldes nach  
 R. SCHENCK u. DINGMANN 1927) —  
 H. SCHENCK u. HENGLER 1931) —  
 PFEIL 1931 ———  
 VOGEL u. MARTIN 1932 ———  
 JETTE u. FOOTE 1933 ———

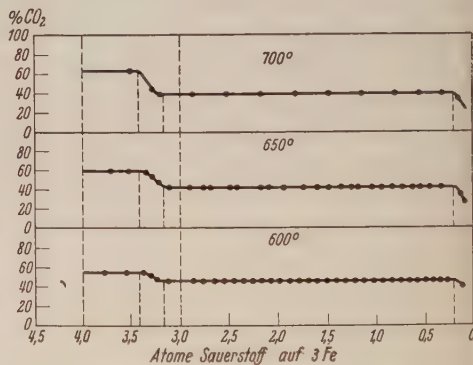
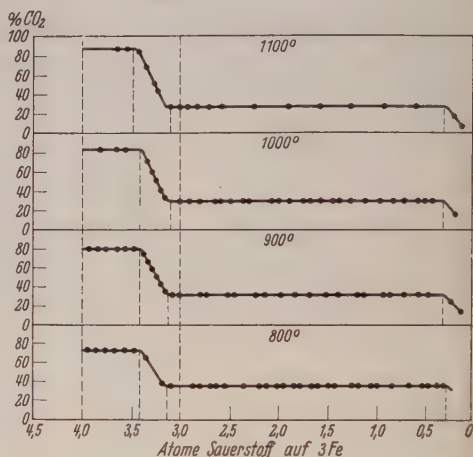


Abb. 3. Reduktionsisothermen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zwischen  $600^{\circ}$  und  $1100^{\circ}\text{C}$  (nach R. SCHENCK u. TH. DINGMANN).

gehoben werden, daß in einigen der besprochenen Untersuchungen neue Methoden angewandt wurden, um die Grenzen des Homogenitätsbereiches der Wüstitphase festzulegen.

R. SCHENCK und TH. DINGMANN (4) benutzten die isotherme Reduktion des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Kohlenoxyd. Das Eisenoxydpräparat wird mit einem kleinen gemessenen Quantum  $\text{CO}$  reduziert, wobei dem Oxyd

eine bestimmte, berechenbare Menge Sauerstoff entzogen wird, und sich eine Atmosphäre von definiertem Verhältnis  $\text{CO}_2/\text{CO}$  über dem Präparat einstellt. Durch Abpumpen dieser Gasmenge und erneute Zugabe von CO läßt sich das Präparat stufenweise bis zum metallischen Eisen reduzieren.

Trägt man den Prozentsatz an  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von dem errechneten Sauerstoffgehalt des Bodenkörpers graphisch auf (Abb. 3), so erhält man über einem heterogenen, zweiphasigen Bodenkörper eine Horizontale, über einer homogenen Lösungsphase dagegen eine Kurve. Hat die betreffende Phase nur eine einheitliche Zusammensetzung, so wird aus der Kurve eine senkrechte Stufe. Die Abszissen der Knickpunkte geben die Phasengrenzen an, und aus den Punkten der verschiedenen Abbauisothermen ist das Zustandsdiagramm des Systems aufzubauen.

JETTE und FOOTE (8) haben auf röntgenographischem Wege den Homogenitätsbereich des Wüstits ermittelt. Sie stellten zunächst an Präparaten von möglichst genau definiertem Sauerstoffgehalt durch Präzisionsmessungen (Fokussierungskammer von SEEMANN-BOHLIN) die Änderung des Gitterparameters mit der Zusammensetzung

fest (9) (Abb. 4). Der Gitterabstand nimmt annähernd linear mit dem zunehmenden Sauerstoffgehalt ab. Dann ließen sich aus den Gitterabständen der bei den verschiedenen Temperaturen mit Fe bzw.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im Gleichgewicht befindlichen und durch Abschrecken fixierten Phasen die Grenzkurven ableiten<sup>1)</sup>.

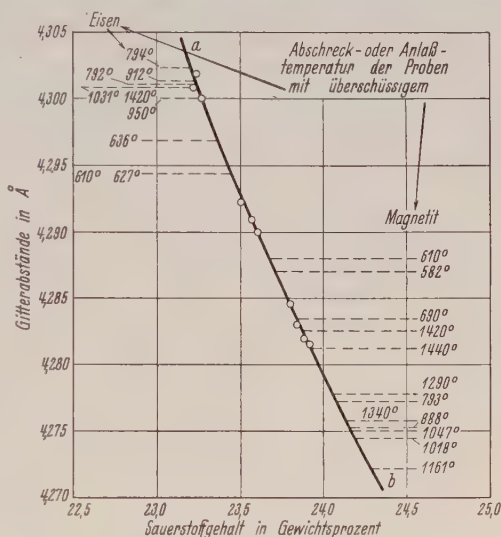


Abb. 4. Gitterkonstanten der Wüstit-Mischkristalle (Kurve a b) und Werte der Konstanten im Gleichgewicht mit Eisen oder Magnetit bei verschiedenen Temperaturen (nach JETTE u. FOOTE).

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Wie BÉNARD und CHAUDRON (64) in einer röntgenographischen Untersuchung über den Zerfall des Wüstits gefunden haben, entstehen bei dieser Reaktion FeO-Phasen, die wesentlich größere Gitterkonstanten besitzen als die stabilen Phasen oberhalb 570°. Dem eigentlichen Zerfall in Fe und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  geht eine Primärreaktion voraus, bei der lediglich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  aus der stetig an Sauerstoff verarmenden Wüstitphase ausgeschieden wird. Die Gitteraufweitung erreicht einen Grenzwert, der mit fallender Temperatur stark ansteigt. Bei 450° wird,

Über die Struktur der Wüstitmischkristalle ist folgendes zu sagen. Das  $\text{FeO}$  besitzt wie die verwandten zweiwertigen Oxyde NaCl-Struktur. Der Sauerstoffüberschuß beruht darauf, daß in einzelnen der Elementarzellen  $\text{Fe}_4\text{O}_4$  des  $\text{FeO}$ -Gitters ein Eisenion fehlt (Parameterbestimmung, verbunden mit Dichtemessungen, von JETTE und FOOTE (9)) und zwei andere zum Valenzausgleich in den dreiwertigen Zustand übergehen. Da keine anderen Linien in dem Debyediagramm auftreten, als dem NaCl-Typ zugehören, nehmen JETTE und FOOTE an, daß die sieben Atome ( $3\text{Fe} + 4\text{O}$ ) der unvollständigen Elementarzelle die ursprünglichen Lagen behalten und eine Stelle unbesetzt bleibt. Die Annahme von „Leerstellen“ ist durch eine Reihe anderer Beispiele gestützt. Eine Anordnung des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Komplexes in der Magnetit/Spinell-Struktur halten sie nicht für möglich, weil das eigentliche Spinellgitter eine doppelt so große Kantenlänge der Elementarzelle aufweist, was sich durch Überstrukturlinien bemerkbar machen müßte.

### b) Das Gebiet $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Die alte Annahme von SOSMAN und HOSTETTER (11), die 1916 aus isothermen Sauerstofftensionsmessungen an  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gemischen auf eine vollständige oder nahezu vollständige Mischbarkeit von Magnetit und Hämatit schlossen, ist in der Folgezeit von RUER und NAKAMOTO (12) und später von anderen Autoren widerlegt worden. RUER und NAKAMOTO konnten zeigen, daß Hämatit zwischen 1370 und 1400° C in Luftatmosphäre, und zwischen 1440 und 1470° in Sauerstoffatmosphäre diskontinuierlich unter Sauerstoffabgabe in Magnetit übergeht, somit die Koexistenz zweier selbständiger Phasen erwiesen ist.

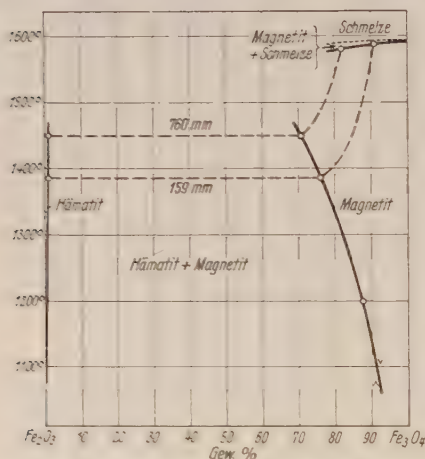


Abb. 5. System  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$  (nach GREIG, POSNJAK, MERWIN u. SOSMAN).

Durch die seitherigen Untersuchungen war aber kein einheitliches Bild darüber zu gewinnen, wie weit eigentlich die gegenseitige Löslichkeit der Hämatit- und der Magnetitphase geht. Die genauen Phasenbeziehungen zwischen Hämatit, Magnetit und Sauerstoff sind erst durch eine großangelegte

ausgehend von einem bei 600° stabilen Wüstit mit 4,295 Å, nach 4 Stunden den Grenzwert von 4,335 Å erreicht, während der theoretischen  $\text{FeO}$ -Phase nach der Extrapolation von JETTE und FOOTE (9) nur etwa der Wert 4,335 Å zukommt.



Untersuchung von GREIG, POSNJAK, MERWIN und SOSMAN (13) im vergangenen Jahre endgültig geklärt worden. Ihre Ergebnisse sind in Abb. 5 enthalten.

Zwischen Hämatit und Magnetit besteht begrenzte gegenseitige Mischbarkeit: der Betrag an  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , der von Hämatit aufgenommen werden kann, liegt bis zu den höchsten Temperaturen unter 1 %, andererseits ist die Löslichkeit von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  beträchtlich und stark mit der Temperatur ansteigend, bis auf 30 % bei 1452°. Die Dissoziationstemperaturen von Hämatit in trockener Luft (159 mm  $\text{O}_2$ -Druck) und Sauerstoff (760 mm  $\text{O}_2$ -Druck) sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Werten von RÜER und NAKAMOTO (12) und von ROBERTS und MERWIN (14) ( $1386 \pm 5^\circ$  in Luft).

Tabelle 2 (zu Abb. 5)

Gleichgewicht	Magnetitphase % $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{O}_2$ -Druck mm Hg	Temperatur °C
Hämatit	9,5	n. b.	$1088 \pm 10$
( $< 1\% \text{ Fe}_3\text{O}_4$ )	13	n. b.	1200
Magnetit	16,8	n. b.	$1303 \pm 8$
Sauerstoff	$24,5 \pm 2$	159	$1388 \pm 3$
	$30 \pm 2$	760	$1452 \pm 5$
Schmelze	0	n. b.	$1591 \pm 5$
Magnetit	9,6	159	1585
Sauerstoff	18,3	760	1573

Wärmetönung und Gleichgewichtsdrucke der Reaktion  $6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 - Q$  kcal  
(extrapoliert aus den Dissoziationstemperaturen bei 159 und 760 mm)

Dissoziations- wärme <sup>1)</sup>	Mittelwert 139 kcal	untere Grenze 124 kcal	obere Grenze 159 kcal
Temperatur		Druck (mm Hg)	
1100°	0,02	0,06	0,007
1200°	0,7	1,3	0,3
1300°	15	20	11
1400°	214	208	224
		(atm)	
1500°	3,0	2,2	4,4
1600°	25	15	48
1700°	165	80	420

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die Werte für die Löslichkeit von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nur im Gleichgewicht mit Hämatit bei der Dissoziationstemperatur erreicht werden. Wird unter konstantem Sauerstoffdruck die Temperatur über den Dissoziationspunkt hinaus gesteigert, dann wird die Magnetitphase, die mit diesem Sauerstoffdruck im Gleichgewicht steht, immer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -ärmer. GREIG, POSNJAK,

<sup>1)</sup> Kalorimetrische Bestimmung (Lösungswärme) von ROTH und WIENERT (3):  
 $Q = 104$  kcal (bei 20°); älterer Wert  $Q = 124$  kcal (LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Erg.-Band).

MERWIN und SOSMAN haben auch die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte ungesättigter Magnetitphasen bei 760 und 159 mm Sauerstoffdruck ermittelt. Unter Verwendung dieser Werte sind die Sauerstoffsobaren von 760 und 159 mm in Abb. 5 in dem Gebiet der homogenen Magnetitphase durchgezeichnet.

Schließlich haben die genannten Autoren noch eine Versuchsserie zur Festlegung der Schmelzgleichgewichte durchgeführt. Da sie nicht unter Sauerstoffüberdruck arbeiten konnten, beschränken sich die Resultate auf die Nähe des Magnetitpunktes. Reiner Magnetit schmilzt bei  $1591^\circ$ . Durch Sauerstoffaufnahme wird der Schmelzpunkt der Mischkristalle erniedrigt, unter Sauerstoffatmosphäre bis auf  $1573^\circ$ , wobei die Magnetitphase ca. 18%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält.

Eine weitere Bearbeitung des Systems ist in Aussicht gestellt. Vorläufig kann man wohl sagen, daß die Schmelzkurve weiter sinken wird bis zu einem Eutektikum zwischen Hämatit und einem sehr  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -reichen Mischkristall. Der Schmelzpunkt von Hämatit liegt wahrscheinlich über  $1700^\circ$  und wird sich wegen der enormen Sauerstofftension (Tab. 2) nur sehr schwer bestimmen lassen.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  läßt sich außer in der stabilen rhomboedrischen  $\alpha$ -Form auch in einer instabilen kubischen  $\gamma$ -Modifikation erhalten, welche sich beim Erhitzen auf  $550^\circ$  in Hämatit umwandelt (15).  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ist mit Magnetit isomorph und lückenlos mischbar und ebenfalls ferromagnetisch, während Hämatit paramagnetisch ist.

Die Aufklärung der Struktur des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ist nahezu gleichzeitig HÄGG (16), VERWEY (17) und KORDES (18) gelungen. Genau analog den bei dem Wüstit beschriebenen Strukturverhältnissen ist das Gitter des kubischen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus dem des Magnetits durch die Annahme von Leerstellen abzuleiten. Die Elementarzelle von Magnetit hat die Zusammensetzung  $\text{Fe}_8^{++}\text{Fe}_{16}^{+++}\text{O}_{32}$ . In der Struktur des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bleibt Zahl und Anordnung der Sauerstoffatome in der Elementarzelle dieselbe wie bei Magnetit, nur treten an die Stelle je dreier  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen  $2\text{Fe}^{+++}$ -Ionen und eine „Leerstelle“. Die Elementarzelle bekommt somit die Zusammensetzung  $\text{L}_{1/3}\text{Fe}_{16}^{+++}\text{O}_{32}$  (L = Leerstelle). Die Leerstellen sind statistisch auf die 8- und 16zähligen Lagen der Magnetitstruktur verteilt.

Tabelle 3  
Gitterkonstanten von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Mischkristallen (nach HÄGG)

Fe : O	Kantenlänge (Å)
1,333	8,380
1,391	8,364
1,434	8,347
1,464	8,338
1,500	8,322

Die Gitterkonstante geht in der Mischkristallreihe Magnetit— $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stetig von 8,38 Å auf 8,32 Å zurück (16) (s. Tabelle 3). Werden diese Mischkristalle bei hoher Temperatur getempert, so zerfallen sie in Hämatit und den bei der betreffenden Temperatur gesättigten stabilen Magnetitmischkristall. Den stabilen Magnetitmischkristallen kommt natürlich die gleiche Struktur zu, d. h. der Sauerstoffüberschuß beruht auf dem Vorhandensein von Leerstellen in den Fe-Positionen.

## II. Mehrstoffsysteme mit Eisenoxydul

### 1. Das System $\text{FeO}—\text{SiO}_2$

Nach den Ausführungen über die Wüstitphase ist es klar, daß die Schwierigkeiten bei der Ausarbeitung von Mehrstoffsystemen mit  $\text{FeO}$  nicht nur experimenteller Natur — Oxydierbarkeit, Reaktion mit dem Tiegelmateriale — sondern auch prinzipieller Art sind, weil es eine reine  $\text{FeO}$ -Phase überhaupt nicht gibt.

Das System  $\text{FeO}—\text{SiO}_2$ , dem wir uns jetzt zuwenden, ist daher nur mit einer gewissen Annäherung als binär zu betrachten. Die leichte Oxydierbarkeit der Ferrosilikatschmelzen erschwert eine exakte Untersuchung außerordentlich. Bisher hat noch jede der vielen Untersuchungen über dieses System zu einem anderen Resultat geführt (Abb. 6). Wir werden uns für den  $\text{FeO}$ -reichen Teil des Systems an die Ergebnisse der jüngsten Untersuchung von BOWEN und SCHAIRER (19) aus dem Jahre 1932 halten, deren experimentelle Vorsichtsmaßregeln die beste Sicherheit für die Zuverlässigkeit der Resultate bieten, und für den  $\text{SiO}_2$ -reichen Teil an die Untersuchung von GREIG (20, 21) 1927.

Um jegliche Oxydationsmöglichkeit zu vermeiden, führten BOWEN und SCHAIRER die Schmelzversuche in einer Atmosphäre von Stickstoff durch, die durch Überleiten über heißes Kupfer von Sauerstoff befreit war, bis auf den Partialdruck, der dem Dissoziationsgleichgewicht  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$  bei der betreffenden Temperatur (welche nicht näher angegeben ist) entspricht. An sich würde dieser geringe Partialdruck von Sauerstoff trotzdem genügen, um die Ferrosilikatschmelze aufzuoxydieren. Die Autoren wenden aber den Kunstgriff an, die Schmelzen in kleinen Tiegeln aus Elektrolyteisen vorzunehmen. So führt jede Sauerstoffaufnahme durch die Schmelze zu einer Auflösung einer kleinen Menge metallischen Eisens. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist so gering, daß während der Versuchsdauer (ca. 15 Minuten) der  $\text{FeO}$ -Gehalt der Schmelze nicht wesentlich vergrößert wird und auf jeden Fall das Gleichgewicht zwischen metallischem Eisen und der sauerstoffärmsten Oxydulschmelze eingestellt bleibt.

Da nun trotzdem auch in den kieselsäurereichsten Schmelzen stets noch ein Überschuß von Sauerstoff über die Formel  $\text{FeO}$  gefunden



wurde, ist damit erwiesen, daß es reine Ferrosilikatschmelzen nicht geben kann, ebensowenig wie reines Ferrooxyd.

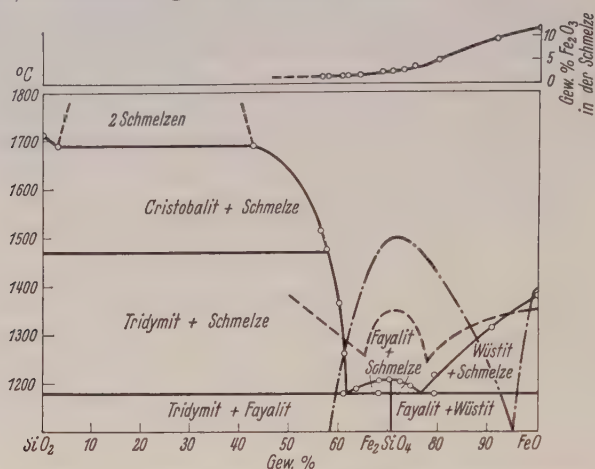


Abb. 6. System  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  in binärer Darstellung.

— BOWEN u. SCHAIRER 1932.  
 — GREIG 1927 (Entmischungsgebiet).  
 - - - - - von KEIL u. DAMMANN 1925. — - - - - HERTY u. FITTERER 1929.

Tabelle 4 (zu Abb. 6)

Schmelzgleichgewichte des Systems  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  mit Fe

Schmelztemperatur ° C	Zusammensetzung der Schmelze			Feste Phasen im Gleichgewicht mit Schmelze
	% FeO	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% $\text{SiO}_2$	
1380 ± 5	88,44	11,56	0,00	} Wüstit u. Eisen
1215 ± 5	82,73	9,00	8,27	
1315 ± 5	75,19	4,73	20,08	
1193 ± 2	71,53	3,32	25,15	} Fayalit u. Eisen
1202 ± 2	70,21	2,50	27,29	
1205 ± 2	68,36	2,25	29,39	
1203 ± 2	66,36	2,21	31,43	} Tridymit u. Eisen
1187 ± 2	62,65	1,39	35,96	
1260 ± 2	60,22	1,32	38,46	
1365 ± 2	58,98	1,31	39,71	} Cristobalit u. Eisen
1475 ± 5	56,56	1,15	42,29	
1515 ± 5	55,37	1,14	43,49	

Tabelle 5 (zu Abb. 6)

Invariante Punkte des Systems  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  in binärer Darstellung

Temperatur ° C	Schmelze Gew.-% FeO	Gleichgewicht
1380 ± 5	100	Schmelzpunkt von Wüstit
1177 ± 5	76	Eutektikum Wüstit-Fayalit
1205 ± 2	70,5	Schmelzpunkt von Fayalit
1178 ± 2	62,0	Eutektikum Fayalit-Tridymit
1470 ± 5	57,5	Umwandlung Tridymit-Cristobalit
1690 ± 10	{ 42,0	} Zwei Schmelzen und Cristobalit
	3,0	
1713 ± 5	0	Schmelzpunkt von Cristobalit

Die Ergebnisse von BOWEN und SCHAIRER sind in Abb. 6 zusammen mit denen einiger älterer Untersuchungen in binärer Darstellung gezeichnet, d. h. alles  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist auf  $\text{FeO}$  umgerechnet und der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Schmelze ist für jede Zusammensetzung gesondert angegeben. Der linke Teil der Figur enthält die Ergebnisse von GREIG (21).

Die strenge Darstellung des Systems im Rahmen des ternären Diagramms  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  findet sich an späterer Stelle (Abb. 34), wo auch auf die Abweichungen der anderen Untersuchungen von den Zahlen von BOWEN und SCHAIRER eingegangen wird.

Bemerkenswert ist der enorme Unterschied in den Schmelztemperaturen zwischen dem basischen und dem sauren Teil des Diagramms. Die Ausscheidungskurve des Tridymits steigt bei einer Änderung der Zusammensetzung von  $4\frac{1}{2}\%$  um  $300^\circ$  an, die gesamte Temperaturdifferenz zwischen  $38$  und  $58\%$   $\text{SiO}_2$  beträgt  $500^\circ$ . Dafür bleibt von  $58-97\%$   $\text{SiO}_2$  die Schmelztemperatur konstant, weil die Schmelze aus zwei flüssigen Phasen besteht, die beide mit Cristobalit im Gleichgewicht sind. Die Temperatur des Schmelzgleichgewichts mit zwei flüssigen Schichten liegt nur noch  $23^\circ$  unter dem Schmelzpunkt des Cristobalits.

Aus dem Schmelzdiagramm von BOWEN und SCHAIRER geht ebenso wie aus dem von HERTY und FITTERER (22) hervor, daß nur eine Verbindung, das Orthosilikat, besteht, und ein Metasilikat  $\text{FeSiO}_3$  nicht existiert: diese Tatsache hatte schon RAMDOHR (23) aus der Koexistenz von Quarz und Fayalit, ohne Anwesenheit eines Metasilikates, abgeleitet.

Da aber ein natürlicher Amphibol  $\text{FeSiO}_3$  (Grünerit) bekannt ist, und außerdem  $\text{FeSiO}_3$  als Mischkristall einen wesentlichen Bestandteil der Pyroxene bildet, untersuchten BOWEN und SCHAIRER noch, ob bei tiefen Temperaturen eine Bildung von Metasilikat eintreten könnte. Ein Glas, das nahezu der Zusammensetzung  $\text{FeSiO}_3$  entsprach, wurde bei  $600^\circ$  getempert. Als kristalline Ausscheidung ließ sich röntgenographisch aber nur Fayalit nachweisen. Dieser Befund steht aber nicht im Widerspruch mit der Existenz des Grünerits, denn in diesem ist nach WARREN (24) konstitutiv noch  $\text{H}_2\text{O}$  gebunden, und die eigentliche Formel heißt  $\text{Fe}_7\text{H}_2(\text{SiO}_3)_8$  in Analogie zu der Formel des Tremolits  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{H}_2(\text{SiO}_3)_8$ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist von BOWEN (63) ein neuer monokliner Pyroxen entdeckt worden, welcher nach seinen optischen Daten  $\gamma = 1,794$ ,  $\alpha = 1,763$ ,  $\beta \sim \alpha$ ,  $c \wedge \gamma = 34,5^\circ$  das reine Mineral  $\text{FeSiO}_3$  darstellt (extrapoliert aus den Mischkristallreihen der Hedenbergite  $(\text{Ca,Fe})\text{SiO}_3$  und der Klinko-Estatit-Hypersthene  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ ) und Ferrosilit genannt worden ist. Das Mineral wurde in Nadelchen von bis zu  $0,05$  mm Länge und  $0,005$  mm Dicke in den Lithophysen von vier Obsidianen als letzte Kristallisation gefunden. Eine Diskussion der Diagramme  $\text{MgSiO}_3-\text{FeSiO}_3$  (Abb. 9) und  $\text{CaSiO}_3-\text{FeSiO}_3$  (Abb. 16) zeigt, daß eine Bildung von  $\text{FeSiO}_3$  bei tiefen Temperaturen nicht ausgeschlossen ist. Nur müßte in Abb. 9 die

Die Unmöglichkeit, eine reine FeO-Phase oder eine reine Ferro-silikatschmelze zu erhalten, darf nicht so verstanden werden, daß es reine Ferroverbindungen überhaupt nicht gibt. Durch Zusammensintern von Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  im Vakuum ist vollständig reiner Fayalit zu erhalten. Er schmilzt demnach bei  $1205^\circ$  inkongruent unter Abscheidung von metallischem Eisen, was von BOWEN und SCHAIRER an natürlichen und synthetischen Produkten nachgewiesen wurde. Ein derartiges inkongruentes Schmelzverhalten ist prinzipiell bei allen FeO-Verbindungen zu erwarten.

## 2. Das System $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$

Geht man von dem binären System  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  zu dem ternären  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  (BOWEN und SCHAIRER (25)) über, so ergeben sich

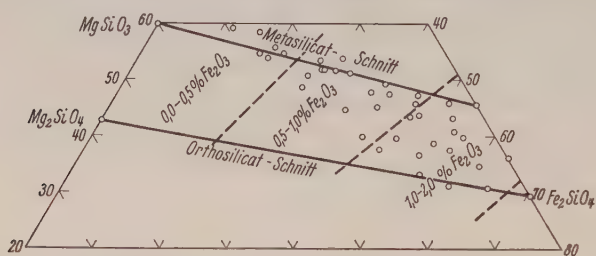


Abb. 7. Oxydationsgrad der Schmelzen des Systems  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  bei der Schmelztemperatur (nach BOWEN u. SCHAIRER).

hinsichtlich des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehaltes der Schmelzen keine besonderen Schwierigkeiten. Der Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  liegt in dem untersuchten Gebiet durchweg unter 2% und ändert sich bei gleicher Basizität

ungefähr proportional dem Verhältnis  $\text{FeO}:\text{MgO}$  (Abb. 7).

Das Randsystem  $\text{MgO}-\text{FeO}$  ist nur auf den Verlauf der optischen Daten, nicht aber auf sein Schmelzverhalten hin untersucht worden. Doch zeigt die lineare Abhängigkeit des Brechungsindex vom molaren FeO-Prozentsatz der  $\text{MgO}-\text{FeO}$ -Mischkristalle (Magnesio-Wüstite), daß

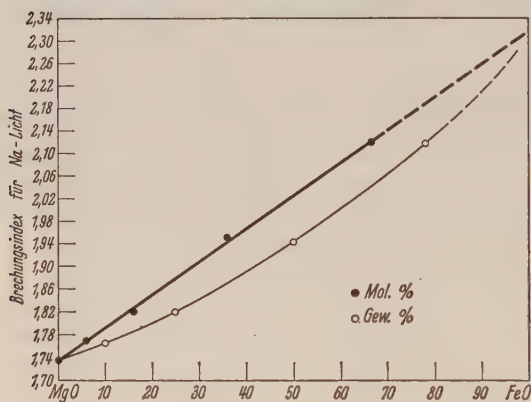


Abb. 8. Brechungsindizes der Magnesio-Wüstite (nach BOWEN u. SCHAIRER).

wir auch das Randsystem  $\text{MgO}-\text{FeO}$  als annähernd binär betrachten dürfen (Abb. 8).

Umwandlungskurve KY der Klio- in die Ortho-Pyroxene erheblich auf der  $\text{FeSiO}_3$ -Seite heruntergehen. Bei 7stündigem Erhitzen auf  $960^\circ$  zeigten die Nadelchen stellenweise Anzeichen von Zerfall, aber auch nach 1stündigem Erhitzen auf  $1070^\circ$  konnte nicht eindeutig die Bildung von  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{SiO}_2$  festgestellt werden.



Tabelle 6 (zu Abb. 8)  
Brechungsindices von Magnesio-Wüstiten

FeO (Gew.-%)	FeO (Mol.-%)	Brechungsindex
0	0	1,736 $\pm$ 0,02
10	5,9	1,768 $\pm$ 0,02
25	15,7	1,822 $\pm$ 0,03
50	35,8	1,948 $\pm$ 0,05
78,1	66,7	2,12 $\pm$ 0,1

Infolge der nahen Übereinstimmung der Ionenradien von  $Mg^{++}$  (0,78 Å) und  $Fe^{++}$  (0,83 Å) sind alle  $MgO$ -Verbindungen mit den entsprechenden  $FeO$ -Verbindungen isomorph und lückenlos mischbar, und ternäre Verbindungen existieren nicht.

Ganz einfache Verhältnisse bietet der binäre Schnitt  $Mg_2SiO_4$  (Forsterit)— $Fe_2SiO_4$  (Fayalit). Da beide Grenzglüder kongruent schmelzen (wenn man von der Inkongruenz des Fayalits durch Eisenabspaltung absieht), und die Differenz der Schmelzpunkte sehr groß ist, besteht das ganz einfache Schmelzdiagramm für lückenlose Mischkristallbildung, ohne Minimum der Schmelzkurve (Tab. 7).

Tabelle 7. Schmelzgleichgewichte der Olivine ( $Mg,Fe$ ) $_2SiO_4$   
(nach BOWEN und SCHAIRER)

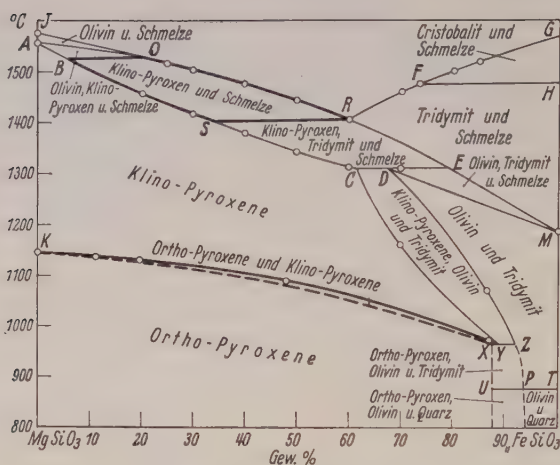
Mischkristall % $Fe_2SiO_4$ <sup>1)</sup>	Schmelze % $Fe_2SiO_4$ <sup>1)</sup>	Temperatur °C $\pm$ 4°
0	0	1890
41	75	1495
45	(78)	1465
(47)	80	1450
47,5	(81)	1440
54	(84)	1410
(65)	90	1340
70	(92)	1317
80	(95)	1275
100	100	1205

Das Schmelzdiagramm der Pyroxene ( $Mg,Fe$ ) $SiO_3$  (Abb. 9) wird dagegen sehr kompliziert, weil das eine Grenzglied  $MgSiO_3$  inkongruent schmilzt (unter Abscheidung von Forsterit), und das andere,  $FeSiO_3$ , überhaupt nicht existiert.

Tabelle 8. Optische Eigenschaften von  $Mg$ — $Fe$ -Olivinen

Gew.-% $Fe_2SiO_4$	Mol.-% $Fe_2SiO_4$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha$
0	0	1,6688	1,6507	1,6359
25	18,7	1,709	—	1,671
50	40,8	1,752	1,738	1,712
75	67,4	1,807	1,794	1,762
90	86,1	1,848	1,835	1,798
100	100	1,875	1,864	1,824

<sup>1)</sup> Die eingeklammerten Werte sind interpoliert.

Abb. 9. System  $\text{MgSiO}_3$ — $\text{FeSiO}_3$  (nach BOWEN u. SCHAIRER).

Starke Linien: binärer  
Dünne Linien: nichtbinärer } Teil des Systems.

Tabelle 9 (zu Abb. 9). Optische Eigenschaften der monoklinen Mg—Fe-Pyroxene

Gew.-% $\text{FeSiO}_3$	Brechungsindices		Auslöschungsschiefe	opt. Achsenwinkel und Orientierung
	$\gamma$	$\alpha$	$c \wedge \gamma$	
0	1,660	1,651	22°	kleiner + Achsenwinkel (etwa 20—25°) Ebene der opt. Achsen $\perp$ 010
20	1,687	1,673	33°	
30	1,700	1,682	37°	
40	1,714	1,694	40°	
50	1,727	1,705	40°	
60	1,740	1,716	42°	
70	1,752	1,725	42°	
87 <sup>1)</sup>	1,777	1,743	36°	

Nur die stark gezeichneten Kurven in Abb. 9 entsprechen wirklich binärem Verhalten. Im Gleichgewicht mit der Schmelze befinden sich Klinoenstatit und Klinopyroxene. Die magnesiareichsten Klinopyroxene schmelzen unter Abscheidung von Olivin, die mittleren Glieder verhalten sich binär und die eisenreichsten schmelzen unter Abscheidung von Tridymit. Der eisenreichste Pyroxen, der noch mit der Schmelze im Gleichgewicht ist, enthält 62%  $\text{FeSiO}_3$  (Punkt C in Abb. 9). Mit fallender Temperatur erweitert sich durch Reaktion zwischen Klinopyroxen, Olivin und Tridymit das Existenzgebiet der Klinopyroxene sehr stark nach der  $\text{FeSiO}_3$ -Seite hin (Kurve CY), bis sie bei 955° (Punkt Y) nahezu 90%  $\text{FeSiO}_3$  erreicht<sup>2)</sup>.

Sehr bemerkenswert sind die von BOWEN und SCHAIRER entdeckten Beziehungen der monoklinen zu den rhombischen Pyroxenen. Bekanntlich schloß man früher aus der Unmöglichkeit, Klinoenstatit

<sup>1)</sup> Umwandlung eines natürlichen Ortho-Pyroxens von TUNABERG, Schweden, mit 42,23% FeO und 3,88% MnO. <sup>2)</sup> Vgl. Anmerkung auf S. 249.

in den rhombischen Enstatit zu verwandeln, daß Enstatit eine total instabile Phase sei (26). Versuche, Klinoenstatit in Enstatit umzuwandeln, mißglückten auch jetzt. Faserige Produkte, die bei der Entglasung bei niedrigen Temperaturen erhalten werden und früher als rhombisch angesprochen wurden, erwiesen sich im Debye-Diagramm als Klinoenstatit.

Dagegen ließ sich, ausgehend von natürlichen Mineralien der Enstatit-Hypersthen-Reihe, nachweisen, daß für jede Zusammensetzung eine definierte Temperatur existiert, unterhalb deren durch sehr langes Tempern keine Umwandlung erfolgt, während sie oberhalb in kurzer Zeit merkbar ist (Enstatit: 125 Std. bei 1140° keine Umwandlung, 4 Std. bei 1150° beträchtliche Umwandlung; Hypersthen: 40 Std. bei 950° keine Veränderung,  $\frac{1}{2}$  Std. bei 960° vollständige Umwandlung). Merkwürdigerweise ließen sich zwei Bronzite (12 und 20 %  $\text{FeSiO}_3$ ) ohne Flußmittel selbst 300° oberhalb des Umwandlungspunktes nicht in Klinopyroxene verwandeln; in Gegenwart geringer Mengen NaF dagegen sofort.

Auf diese Weise konnte die Umwandlungskurve Klinopyroxene—Orthopyroxene aufgestellt werden, die rein binär von K bis Y verläuft. Ob sich in der Orthopyroxenphase die Grenze des Eisengehaltes mit fallender Temperatur über den Punkt Y hinaus nach rechts verschiebt, ist nicht untersucht worden; möglich ist es durchaus<sup>1)</sup>.

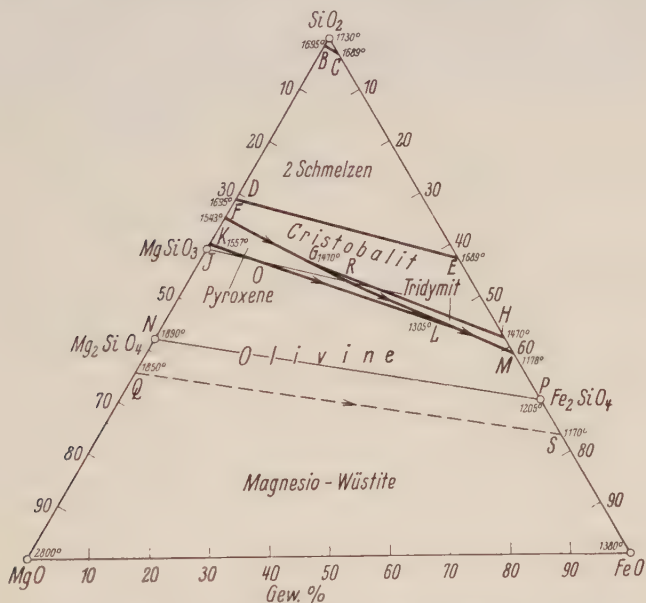


Abb. 10. System  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  (nach BOWEN u. SCHAIRER).

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung auf S. 249.



Tabelle 10 (zu Abb. 10)  
Ternäre invariante Punkte des Systems  $\text{MgO—FeO—SiO}_2$

Punkt	Zusammensetzung der Schmelze			Phase	Zusammensetzung der Mischkristallphase			Gleichgewicht	Tem- peratur °C
	% MgO	% FeO	% SiO <sub>2</sub>		% MgO	% FeO	% SiO <sub>2</sub>		
G	23,5	20	56,5	Klinopyroxen	34,5	7,5	58	Tridymit $\geq$ Cristo- balit (+ Klinopy- roxen + Schmelze G)	1470 $\pm$ 10
L	9	46	45	{ Klinopyroxen Olivin	15	34	51	{ Olivin + Tridymit $\geq$ Klinopyroxen + Schmelze L	1305 $\pm$ 5
					18	48	34		

Das vollständige ternäre Schmelzdiagramm des Systems  $\text{MgO—FeO—SiO}_2$  zeigt die Abb. 10. Das Ausscheidungsgebiet der Pyroxene

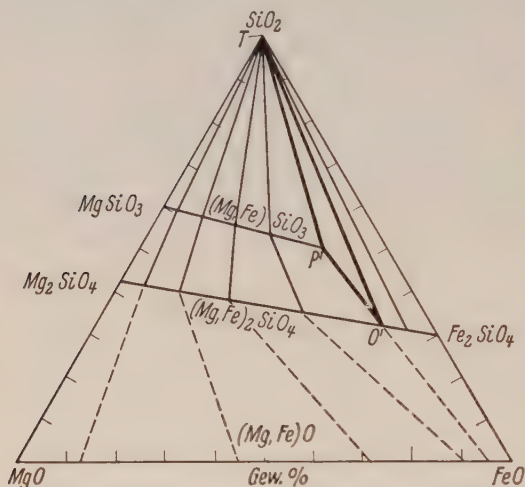


Abb. 11.

Phasenbeziehungen des Systems  $\text{MgO—FeO—SiO}_2$  bei  
1150° (nach BOWEN u. SCHAIRER).

Ein isothermer Schnitt durch das ternäre System bei 1150° (Abb. 11) soll noch die Phasenbeziehung im vollständig erstarrten Zustand zeigen. Bei dieser Temperatur hat die Umwandlung Klinoenstatit—Enstatit noch nicht eingesetzt. Es existiert nur ein einziges Dreiphasengebiet in dem System, dargestellt durch das Dreieck  $\text{TP'O'}$ , wo sich der eisenreichste Klinopyroxen  $\text{P'}$  mit Tridymit und einem Olivin bestimmter Konzentration  $\text{O'}$  im Gleichgewicht befindet. Im übrigen haben wir nur Zweiphasengebiete, in denen die drei Mischkristallreihen — Pyroxene, Olivine und Magnesio-Wüstite — untereinander oder mit Tridymit im Gleichgewicht stehen. Durch die Umwandlung der Klino- in die

FKL im ternären Diagramm stellt eine lange schmale Fläche dar, welche die Metasilikatlinaie JOR schneidet und bei dem Punkt L verschwindet. L (1305°) ist der einzige ternäre invariante Punkt in dem System; er stellt einen Übergangspunkt dar nach dem Schema: Schmelze + Pyroxen = Olivin + Tridymit.

Die tiefsten Erstarrungspunkte des Systems überhaupt liegen auf der Seite  $\text{FeO—SiO}_2$  und sind die Eutektika von Fayalit mit Tridymit (1178°) und mit Wüstit (1177°).

Orthopyroxene werden diese Verhältnisse prinzipiell nicht geändert. Die Verteilung von Eisen und Magnesium zwischen zwei Mischkristallphasen erfolgt so, daß das Eisen jeweils in der kieselsäure ärmeren Phase angereichert ist, entsprechend der geringeren Basizität von FeO gegenüber MgO.

### 3. Das System $\text{CaO}—\text{FeO}—\text{SiO}_2$

Das System  $\text{CaO}—\text{FeO}—\text{SiO}_2$ , das von BOWEN, SCHAIRER und POSNJAK (28) untersucht wurde, weist vornehmlich aus zwei Gründen charakteristische Unterschiede in seinem Aufbau gegenüber dem System  $\text{MgO}—\text{FeO}—\text{SiO}_2$  auf.

Einmal besitzt das  $\text{Ca}^{++}$ -Ion einen wesentlich größeren Ionenradius (1,06 Å) als  $\text{Mg}^{++}$  (0,78) und  $\text{Fe}^{++}$  (0,83). Deswegen kann keine so ausgedehnte Mischkristallbildung bestehen, wie zwischen Mg- und  $\text{Fe}^{++}$ -Silikaten. Dafür ist die Möglichkeit zur Bildung ternärer Verbindungen gegeben: das System  $\text{CaO}—\text{FeO}—\text{SiO}_2$  hat nach Art der Verbindungen und Charakter der Mischkristallreihen mehr Ähnlichkeit mit dem System  $\text{CaO}—\text{MgO}—\text{SiO}_2$ .

Der zweite wesentliche Unterschied beruht darauf, daß CaO erheblich basischer ist als MgO. Während sich MgO gegen FeO ziemlich indifferent verhält, wird durch CaO die Tendenz des Eisenoxyduls, in den dreiwertigen Zustand überzugehen, erheblich verstärkt. Das System  $\text{CaO}—\text{FeO}$  ist nicht mehr, wie  $\text{MgO}—\text{FeO}$ , näherungsweise als binär zu betrachten (s. später das System  $\text{CaO}—\text{Fe}—\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Entsprechend ist das  $\text{SiO}_2$ -haltige System wegen des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts nur als quaternäres zu behandeln, wenigstens in dem Gebiet, in dem freier Kalk auftritt ( $\text{CaO}—\text{FeO}—\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ).

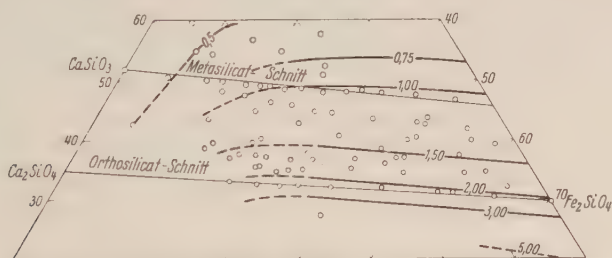


Abb. 12. Oxydationsgrad der Schmelzen (Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) des Systems  $\text{CaO}—\text{FeO}—\text{SiO}_2$  bei der Schmelztemperatur (nach BOWEN, SCHAIRER u. POSNJAK).

Die Untersuchungen von BOWEN, SCHAIRER und POSNJAK beschränken sich auf das Gebiet oberhalb der Orthosilikatgrenze, wo es wieder gestattet ist, den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Schmelze als besondere Komponente zu vernachlässigen. Allerdings ist die Abhängigkeit des Oxydationsgrades von der Zusammensetzung (Abb. 12) eine ganz andere als im

System  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  (Abb. 7). In Abb. 13 ist für die beiden Orthosilikatreihen das Verhältnis von dreiwertigem zu zweiwertigem Eisen in Abhängigkeit vom Prozentgehalt an  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  aufgezeichnet.

Wir beginnen die Besprechung des Schmelzdiagramms wieder mit dem Orthosilikatschnitt (27), der in Abb. 14 dargestellt ist. Der

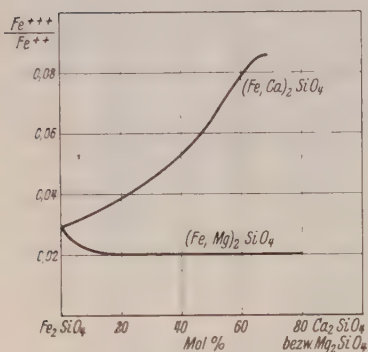


Abb. 13. Abhängigkeit des Oxydationsgrades der Orthosilikatschmelzen vom Gehalt an  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ .

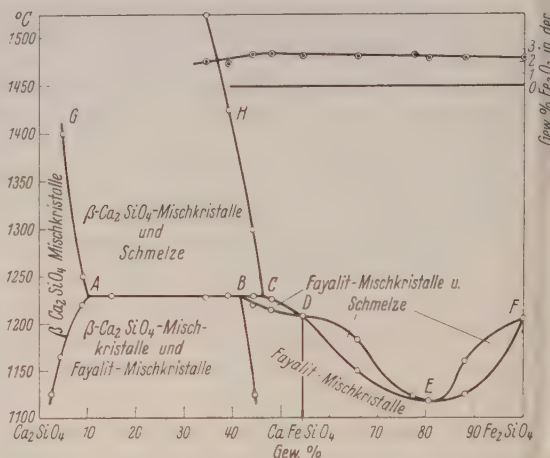


Abb. 14. System  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4-\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (nach BOWEN, SCHAIRER u. POSNJAK).

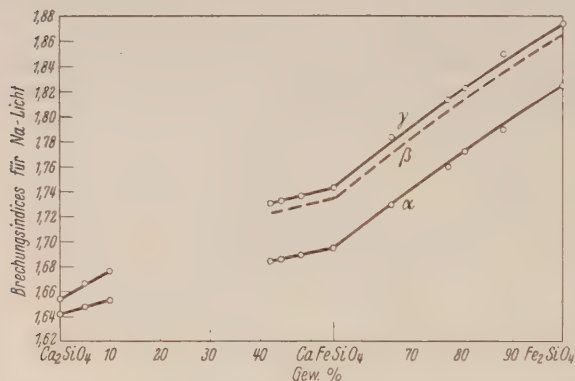


Abb. 15. Brechungsindizes der Ca—Fe-Orthosilikate (nach BOWEN, SCHAIRER u. POSNJAK).

Orthosilikatschnitt, welcher vollständig binär ist (immer von der durch die Eisenausscheidung beim Schmelzen bedingten Inkongruenz abgesehen), ist durch das Auftreten einer kongruent schmelzenden Verbindung  $\text{CaFeSiO}_4$  (Punkt D), des Analogs des Monticellits, ausgezeichnet. Die Verbindung  $\text{CaFeSiO}_4$

bildet mit der einen Grenzverbindung  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  eine lückenlose Mischkristallreihe (Schmelzkurve mit Minimum E bei 80%  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), mit  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  eine Mischkristallreihe mit Mischungslücke und Übergangspunkt. Daß die Zusammensetzung  $\text{CaFeSiO}_4$  innerhalb der Mischkristallreihe tatsächlich eine singuläre Stellung einnimmt, geht aus dem Verlauf der optischen Daten (Abb. 15) und der Gitterparameter



hervor. Die Substitution der  $\text{Fe}^{++}$ - durch Ca-Ionen ruft zwischen  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{CaFeSiO}_4$  eine wesentlich größere Änderung der Brechungsindizes und der Gitterkonstanten hervor als im Gebiet  $\text{CaFeSiO}_4\text{—Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Tabelle 11 (zu Abb. 15)  
Optische Eigenschaften der Ca—Fe-Orthosilikate

$\% \text{ Fe}_2\text{SiO}_4$	$\gamma$	$\alpha$
Fayalit-Mischkristalle		
100	$1,874 \pm 0,03$	$1,824 \pm 0,03$
88	1,850	1,790
81	1,823	1,772
77	1,814	1,760
66	1,785	1,730
<b>54,5</b>	<b>1,743</b>	<b>1,696</b>
48	1,737	1,690
44	1,733	1,686
41	1,730	1,684
$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Mischkristalle		
10	$1,677 \pm 0,02$	$1,653 \pm 0,02$
5	1,667	1,647
0	1,654	1,642

Vom Monticellit unterscheidet sich die Verbindung durch die viel weitergehende Mischkristallbildung mit den Grenzkomponenten.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit von  $\beta$ - in  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , die unter Volumvergrößerung zum Zerrieseln des Produktes führt, wird durch den isomorphen Ersatz des Ca durch Fe erheblich gesteigert. Während reines  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  durch rasches Abkühlen fixiert werden kann, ist die 10 %  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  enthaltende Phase selbst durch schärfstes Abschrecken nicht vor der Umwandlung in die  $\gamma$ -Phase zu schützen.

Das Teilsystem  $\text{CaSiO}_3\text{—FeSiO}_3$  (Abb. 16) wird, ebenso wie das System der Magnesium-Eisen-Metasilikate, durch die Nichtexistenz der reinen Verbindung  $\text{FeSiO}_3$  kompliziert: dagegen ist diese ebenfalls bis zu einem hohen Prozentsatz als Mischkristall beständig.

Sehr eigenartig sind die verschiedenen Mischkristallreihen der Metasilikate.  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  (Pseudowollastonit) scheidet sich rein aus der Schmelze aus, aber im Wollastonit (unter  $1280^\circ$ ) ist das Ca vollständig durch Fe zu ersetzen, bis bei etwa 75 %  $\text{FeSiO}_3$  die Stabilitätsgrenze erreicht ist.

Die Untersuchung der Wollastonit-Mischkristalle führte zu zwei bemerkenswerten Korrekturen des binären Systems  $\text{CaO—SiO}_2$ . Die eine betrifft den Umwandlungspunkt Pseudowollastonit-Wollastonit, welcher bisher, fußend auf den Angaben von ALLEN, WHITE und WRIGHT (29) aus dem Jahre 1906, zu  $1200^\circ$  angenommen wurde. BOWEN, SCHAIRER und POSNJAK (28) konnten nachweisen, daß die Umwandlung um  $50^\circ$  tiefer vor sich geht, aber wegen der äußerst geringen Umwandlungsgeschwindigkeit eine sehr lange Expositionszeit erfordert.

Nach 40stündigem Tempern von Wollastonit bei 1155° war eine Umwandlung bemerkbar, 10° tiefer dagegen nach 48 Stunden keine. Mit zunehmendem Eisengehalt steigt der Umwandlungspunkt bis auf 1285° bei 9%  $\text{FeSiO}_3$  (Kurve AB in Abb. 16).

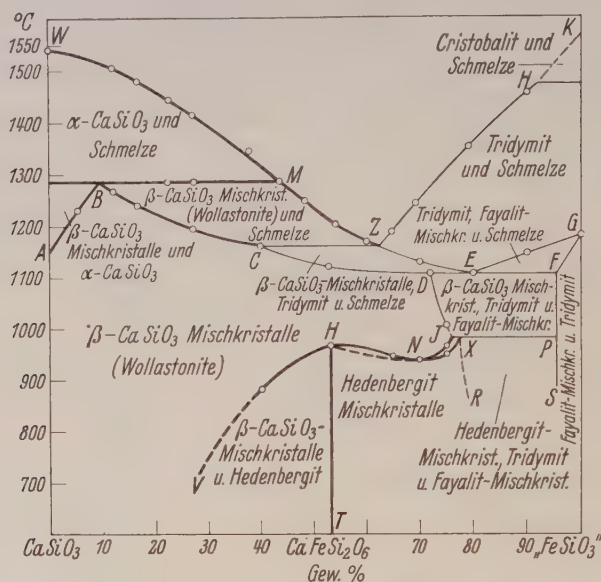


Abb. 16. System  $\text{CaSiO}_3$ — $\text{FeSiO}_3$  (nach BOWEN, SCHAIRER u. POSNJAK).  
 Starke Linien: binärer  
 Dünne Linien: nichtbinärer } Teil des Systems.

Tabelle 12 (zu Abb. 16)

Optische Eigenschaften der Wollastonit-Mischkristalle

Gew.-% $\text{FeSiO}_3$	Brechungsindices		—2V (± 5°)
	$\gamma$ (± 0,002)	$\alpha$ (± 0,002)	
0	1,631	1,616	40°
5,5	1,637	1,621	
10,5	1,644	1,628	45°
26,5	1,664	1,648	60°
40	1,686	1,668	65°
53	1,706	1,688	
60	1,718	1,699	80°
65	1,726	1,707	
70	1,734	1,716	85°

Optische Eigenschaften der Hedbergit-Mischkristalle

Gew.-% $\text{FeSiO}_3$	$\gamma$ (± 0,003)	$\alpha$ (± 0,003)
53	1,757	1,732
60	1,763	1,737
70	1,772	1,744
75	1,775	1,747
80	1,781	1,751

Zweitens konnte die frühere Annahme (30) der Existenz fester Lösungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$  mit Überschuß sowohl von  $\text{SiO}_2$  wie von  $\text{CaO}$  widerlegt werden. Auch hier ist es nur eine Frage der Expositionsdauer, um geringe Überschüsse der Komponenten mit Sicherheit nachzuweisen. In gleicher Weise wie das Grenzglid  $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$  ist die ganze Wollastonit-Mischkristallreihe streng an das Metasilikatverhältnis gebunden.

Unterhalb  $965^\circ$  ist der monokline Pyroxen Hedenbergit  $\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$  stabil, das Analogon des Diopsids. Bei  $965^\circ$  findet die Umwandlung des Hedenbergits, der eine definierte Verbindung darstellt, in einen Wollastonit-Mischkristall der gleichen Zusammensetzung statt, der in keiner Weise vor den übrigen Gliedern der Serie ausgezeichnet ist.

Hedenbergit vermag kein  $\text{CaSiO}_3$ , wohl aber  $\text{FeSiO}_3$  in fester Lösung aufzunehmen. Das binäre Umwandlungsdiagramm des Hedenbergits und seiner Mischkristalle in die Wollastonit-Mischkristallreihe hat nahezu die Form eines binären Schmelzdiagramms. Die kalkreiche Seite HV würde einem Eutektikum entsprechen, wenn auch die Gegenkurve (Ausscheidungsline von reinem  $\text{CaSiO}_3$ ) existierte; so ist die Linie HV, die Sättigungskurve der Wollastonite an Hedenbergit, unbegrenzt nach unten verlängert zu denken. Die rechte Seite, die Umwandlung der eisenreichen Hedenbergit-Mischkristalle, entspricht einem Mischkristall-Schmelzdiagramm mit Minimum.

Die Stabilitätsgrenze der Hedenbergite liegt bei dem Punkt X  $.980^\circ$  bei  $78\%$   $\text{FeSiO}_3$  und steigt noch etwas mit fallender Temperatur; sie reicht daher nicht so weit wie die der Enstatit-Mischkristalle<sup>1)</sup>.

Als ein drittes ausgezeichnetes Teilsystem enthält das System  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  noch den Schnitt  $\text{CaSiO}_3-\text{CaFeSiO}_4$ , welcher vollständig binär von einfach eutektischem Typus ist. In diesem Schnitt liegt die dritte und letzte ternäre Verbindung,  $2\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$  (Ferro-Äkermanit), die sich bei  $775^\circ$  gemäß der Gleichung:  $\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2 = 2\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$  im festen Zustande bildet.

Das vollständige ternäre Schmelzdiagramm ist in der Abb. 17 wiedergegeben. Wie im System  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  wird das Schmelzdiagramm des Systems  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  durch die ternäre Mischkristallbildung bestimmt. Auch in diesem System gibt es kein ternäres Eutektikum. Aber während im System  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  der tiefste Schmelzpunkt überhaupt in dem binären Randsystem  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  verzeichnet wird, liegt er hier infolge des Schmelzpunktminimums der Kalk-Eisen-Orthosilikate im Innern des Dreiecks. Es ist der Punkt S,  $1093^\circ$ , bei dem mit der Schmelze zwei feste Phasen, je ein Mischkristall von Wollastonit und von Fayalit, im Gleichgewicht sind. Da-

<sup>1)</sup> Vgl. Anmerkung auf S. 249.



Tabelle 13 (zu Abb. 17)  
Invariante Punkte des Systems CaO—FeO—SiO<sub>2</sub>

Zusammensetzung der Schmelze			Zusammensetzung der Mischkristallphase			Gleichgewicht		Temperatur °C
Punkt	% CaO	% FeO	% SiO <sub>2</sub>	Phase	% CaO	% FeO	% SiO <sub>2</sub>	
V	12,4	57,1	30,6	(Fe,Ca) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	binärer Schnitt Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> —Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>			1117 ± 3
CaFeSiO <sub>4</sub>	29,8	38,2	32,0	CaFeSiO <sub>4</sub>	29,8	38,2	32,0	1208 ± 3
				(Fe,Ca) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	38,4	28,9	32,7	
X	35,2	32,4	32,4	β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	35,6	7,0	34,3	1220 ± 2
binärer Teil des Schnittes CaSiO <sub>3</sub> —FeSiO <sub>3</sub>								
M	27,8	23,1	49,1	Wollastonit	44,0	4,9	51,1	1285 ± 2
ternäre invariante Punkte								
J	50	8	42	(Fe,Ca) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	38,5	29	32,5	1420
Q	37	28	35	(Fe,Ca) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	29,5	32,5		1227 ± 3
P	36	27	36	(Fe,Ca) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	38	29,5	32,5	1220 ± 3
R	30	34	36	(Fe,Ca) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	28	40	32	
H	26,5	18,5	55	β-Wollastonit	47	1,3	51	1193 ± 3
K	11,5	42,5	43	(Fe,Ca) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2,5	67,5	30	1172 ± 3
S	17	46	37	β-Wollastonit	13,5	52,5	47	1105 ± 3
				(Fe,Ca) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	13	56,5	30,5	
				β-Wollastonit	24	27	49	1093 ± 3

gegen ist ein binäres Eutektikum vorhanden, in dem schon erwähnten quasibinären Schnitt  $\text{CaSiO}_3\text{—CaFeSiO}_4$ .

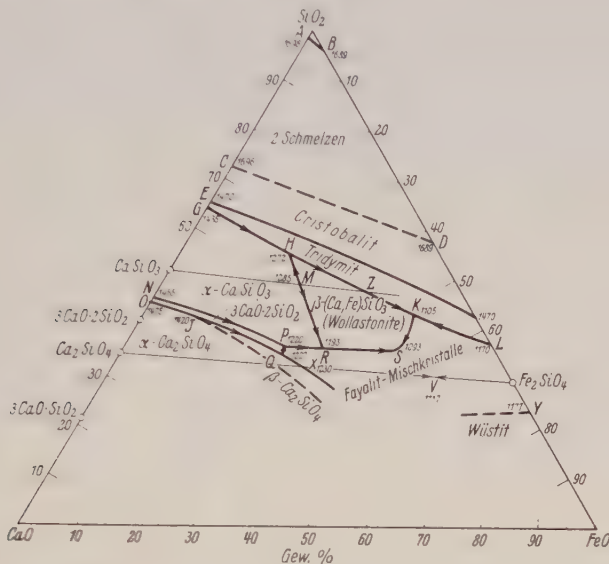


Abb. 17. System  $\text{CaO—FeO—SiO}_2$  (nach BOWEN, SCHAIRER u. POSNJAK).

Tabelle 14

Invariante Punkte zwischen lauter festen Phasen im System  $\text{CaO—FeO—SiO}_2$

Gleichgewicht	Temperatur	Bezeichnung
$\alpha\text{-CaSiO}_3$ , $\beta\text{-CaSiO}_3$	$1150 \pm 10$	A, Abb. 16
$\beta\text{-Wollastonit-Mischkristall}$ , Hedenbergit	$965 \pm 5$	H, Abb. 16
$2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , $\beta\text{-CaSiO}_3$ , $\text{CaFeSiO}_4$	$775^\circ$	
$\beta\text{-Wollastonit-Mischkristall}$ (76% $\text{FeSiO}_3$ ), Hedenbergit-Mischkristall (78% $\text{FeSiO}_3$ ), Fayalit-Mischkristall (95% $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), Tridymit	$980 \pm 5$	J X P, Abb. 16

Zur Erläuterung der Phasenbeziehungen im festen Zustande diene zunächst ein isothermer Schnitt durch das System bei  $1093^\circ$ , derjenigen Temperatur, bei der der letzte Schmelzrest im Punkte S verschwindet (Abb. 18). Einer besonderen Erklärung bedürfen nur die Beziehungen zwischen der Metasilikat- und der Orthosilikat-Mischkristallreihe. Während im allgemeinen für jeden Punkt der einen Mischkristallreihe eindeutig ein Punkt der zweiten zugeordnet ist, verhalten sich hier die kalkreichen Fayalit-Mischkristalle (links von Punkt A in Abb. 18) vollständig verschieden von den eisenreichen. Nur die eisenreichen Fayalite (Strecke AS) stehen mit je einem Glied der Wollastonit-Mischkristallreihe Wa im Gleichgewicht, aber die Verbindung  $\text{CaFeSiO}_4$  ist bereits mit dem reinen Wollastonit koexistent. Die kalkreicheren Fayalite befinden sich dagegen bis zur Konzentration c sämtlich mit

$\text{CaSiO}_3$ , und von *c* bis zur Mischkristallgrenze *d* mit  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  im Gleichgewicht.

Zwischen  $980$  und  $775^\circ$  vollziehen sich die oben beschriebenen Umwandlungen im festen Zustand: Übergang der Wollastonit-Mischkristalle in Hedenbergit und die monoklinen Pyroxen-Mischkristalle Bildung von Ferro-Äkermanit. Dadurch werden die Phasenbeziehungen vollständig geändert. Das Diagramm Abb. 19 stellt die nach Ansicht der Autoren wahrscheinlichsten Phasengleichgewichte unterhalb  $775^\circ$  dar. Naturgemäß erhebt diese Darstellung keinen so unbedingten

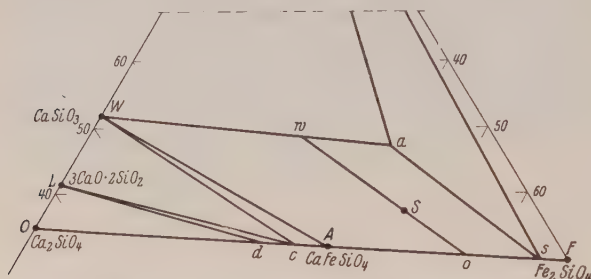


Abb. 18. Phasengleichgewichte des Systems  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  bei  $1193^\circ$  (nach BOWEN, SCHAIRER u. POSNJAK).

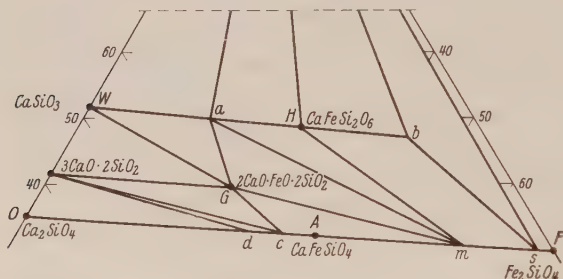


Abb. 19. Phasengleichgewichte des Systems  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  unterhalb  $775^\circ$  (nach BOWEN, SCHAIRER u. POSNJAK).

Einige Eigenschaften der hier beschriebenen ternären Verbindungen sollen im Zusammenhang mit den isomorphen Calcium-Magnesium- und Calcium-Mangan-Silikaten besprochen werden.

Bei den manganhaltigen Metasilikaten finden wir analoge Verhältnisse wie bei den eisenhaltigen. Bei hohen Temperaturen lückenlose Mischkristallbildung vom Wollastonittypus, die von Voos (31) untersucht wurde. Als natürliches Mineral dieser Serie ist der triklin Bustamit bekannt. Außerdem ist von SCHALLER (32) ein monokliner Pyroxen  $\text{CaMn}(\text{SiO}_3)_2$ , Johannsenit, beschrieben, das Analogon zu Diopsid und Hedenbergit. BOWEN, SCHAIRER und POSNJAK konnten

Anspruch auf Richtigkeit, weil die Gleichgewichtseinstellungen bei den tiefen Temperaturen nur sehr schwer zu erreichen sind. Die Mischkristallreihe der Metasilikate hat jetzt von *a* bis *H* eine Lücke. Die Gleichgewichte mit der Orthosilikatreihe bleiben auf das kleine Gebiet *H* bsm beschränkt, während die noch vorhandene

Wollastonitserie: *Wa* von den Fayalitmischkristallen durch die Verbindung

$2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$  getrennt ist.



zeigen, daß sich Johannsenit bei 830° in Bustamit umwandelt. In der folgenden Tabelle sind die Daten zusammengestellt.

Tabelle 15  
Pyroxene  $\text{CaMe}(\text{SiO}_3)_2$  und Wollastonit-Mischkristalle  $(\text{Ca}, \text{Me})\text{SiO}_3$

Me	Ionenradius	Mischkristall	Pyroxen	Umwandlungspunkt
Mg	0,78 Å	—	Diopsid	1391° (Schmelzp.)
Fe	0,83 Å	$\text{Ca}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	Hedenbergit	965°
Mn	0,91 Å	Bustamit	Johannsenit	830°

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Stabilität der Verbindung  $\text{CaMe}(\text{SiO}_3)_2$  gegenüber dem Mischkristall mit zunehmender Differenz des Ionenradius von Me gegenüber dem von Ca (1,06 Å) größer wird. Bei Diopsid ist sie so groß, daß direkter Übergang in die Schmelzphase erfolgt. Daß der Umwandlungspunkt des Johannsenits noch erheblich tiefer als der des Hedenbergits liegt, kann der Grund dafür sein, daß nur die Manganwollastonite als Mineralien angetroffen werden, als Bustamit, nicht aber die Eisenwollastonite.

Die Pyrosilikate  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$  sind bekannt als Komponenten der natürlichen Melilithe und finden sich in reinerem Zustande in den Hochofenschlacken. Ob die entsprechende Manganverbindung rein existiert, ist nicht sicher bekannt, dagegen ist die Zinkverbindung  $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (Hardystonit) ein sehr beständiges Mineral. In diesen Kristallstrukturen ist das kleinere zweiwertige Ion in Viererkoordination von Sauerstoff umgeben, welche Anordnung für das Zinkion die übliche ist und auch bei dem kleinen Magnesiumion auf keine Schwierigkeiten stößt, während sie für Fe und erst recht für Mn energetisch ungünstiger wird. Vielleicht liegt außer in dem allgemeinen Basizitätsunterschied auch darin mit ein Grund dafür, daß Äkermanit kongruent bei 1458° schmilzt, während Ferro-Äkermanit sich schon bei 775° in fester Phase zersetzt. In Mischkristallbildung mit Äkermanit wird die Beständigkeit der Ferroverbindung wesentlich erhöht.

Für die Technologie der eisenreichen Schlacken ist es von besonderer Bedeutung, daß sich im System  $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  von der Zusammensetzung V (1117°) über S (1093°) nach K (1105°) (Abb. 17, Tab. 13) eine Schmelzpunkts-Mulde hinzieht. Die besten Zusammensetzungen für leichtflüssige Schlacken liegen in diesem Gebiet, wobei das Molverhältnis  $(\text{CaO} + \text{FeO}) : \text{SiO}_2$  von 2 bis rund 1,2 variiert werden kann.  $\text{SiO}_2$ -reichere Schlacken sind dagegen nicht empfehlenswert, weil jenseits von Punkt K die Ausscheidungsfläche des Tridymits steil ansteigt.

MgO ist dagegen in größeren Mengen als Schlackenkomponente ungeeignet, weil jeder Zusatz von MgO zu FeO- oder CaO-FeO-Schlacken den Schmelzpunkt erhöht.

Andererseits liegt in diesem Verhalten die Widerstandsfähigkeit der gebrannten Magnesia gegen Eisenoxydulschlacken und ihre Eignung als Ofenfutter (Magnesitsteine) begründet.

#### 4. Das System $\text{FeO} - \text{P}_2\text{O}_5$

Über Schmelzgleichgewichte von Eisenphosphaten ist nur eine Untersuchung von H. WENTRUP (33) bekannt. Er legte das Schmelzdiagramm zwischen Wüstit und dem eisenreichsten Ferrophosphat  $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  fest, welches einfachen eutektischen Charakter hat.  $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  schmilzt kongruent bei  $1238^\circ$  und hat einen Umwandlungspunkt bei  $942^\circ$ . Das Eutektikum zwischen Wüstit und dem Phosphat liegt bei  $1008^\circ$  und 23%  $\text{FeO}$ , 77%  $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ . Merkwürdigerweise erleidet der Wüstit, der mit dem Phosphat im Gleichgewicht ist, trotz der Abschreckung den Zerfall in Eisen und Magnetit, während der Zerfall des reinen Wüstits bei  $570^\circ$  sehr träge verläuft (10). KANZ, SCHEIL und SCHULZ (34) beobachteten ebenfalls den Zerfall von Wüstit in Gegenwart von Ferrophosphat.

### III. Mehrstoffsysteme mit Eisenoxyd

#### 1. Das System $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Eine direkte Untersuchung des Schmelzdiagramms  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  stößt auf große experimentelle Schwierigkeiten, weil die Schmelzpunkte so hoch liegen, daß man selbst mit hohen Sauerstoffüberdrücken die Dissoziation des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nicht verhindern könnte. Indirekt lassen sich dagegen einige Aussagen über das System machen.

Bei verschiedenen anderen Untersuchungen hatte sich gezeigt, daß im festen Zustand  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  ohne Verbindungsbildung nebeneinander beständig sind: z. B. geht aus dem Schmelzdiagramm  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , das weiter unten besprochen wird, hervor, daß sich Hämatit und Tridymit nebeneinander aus der Schmelze ausscheiden.

Nach HEDVALL und SJÖMAN (35) reagiert  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doch unter gewissen Umständen mit  $\text{SiO}_2$  unter Bildung instabiler Produkte, nämlich dann, wenn die  $\text{SiO}_2$ -Phase durch eine kristallographische Umwandlung besonders aufgelockert ist. Die erste Reaktion findet bei der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung des Quarzes bei  $575^\circ$  statt: hier vermuten die Autoren die Bildung eines instabilen Ferrisilikates. Bei der zweiten Reaktion bei der Umwandlung von Quarz in Cristobalit (ca.  $900^\circ$ ) entsteht ein rosa-gefärbtes in Salzsäure unlösliches Produkt mit dem Gitter des Cristobalits, aber etwas verschobenen Linienabständen. HEDVALL und SJÖMAN nehmen deshalb die Bildung eines Cristobalit-Mischkristalls an, in dem ein Teil des Si durch Fe ersetzt ist.

Tabelle 16 (zu Abb. 20)  
System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 

Punkt	% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	% $\text{SiO}_2$	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Gleichgewicht	Temperatur °C
Randsystem $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$					
M	100	0	0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ Schmelze M	1089
e <sub>6</sub>	74,6	25,4	0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ Schmelze e <sub>6</sub>	846
D	67,0	33,0	0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ Schmelze D	874
e <sub>7</sub>	51,3	48,7	0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Quarz} \rightleftharpoons$ Schmelze e <sub>7</sub>	793
r <sub>2</sub>	48,2	51,8	0	$\text{Quarz} + \text{Schmelze } r_2 \rightleftharpoons$ Tridymit + Schmelze r <sub>2</sub>	870
ternäre invariante Punkte					
e <sub>1</sub>	54,8	35,0	10,2	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Akmit} \rightleftharpoons$ Schmelze e <sub>1</sub>	810
e <sub>2</sub>	53,9	24,5	21,6	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Akmit}$ $\rightleftharpoons$ Schmelze e <sub>2</sub>	817
e <sub>3</sub>	65,3	18,4	16,3	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ $\rightleftharpoons$ Schmelze e <sub>3</sub>	837
e <sub>4</sub>	55,0	16,2	28,8	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Häma-}$ tit $\rightleftharpoons$ Schmelze e <sub>4</sub>	816
e <sub>5</sub>	65,5	25,6	8,9	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + 5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\cdot 8\text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ Schmelze e <sub>5</sub>	818
r <sub>1</sub>	28,9	42,6	28,5	$\text{Akmit} \rightleftharpoons \text{Hämatit} + \text{Schmelze } r_1$	990
E <sub>1</sub>	46,6	49,2	4,2	$\text{Quarz} + \text{Akmit} + \text{Hämatit}$ $\rightleftharpoons$ Schmelze E <sub>1</sub>	760
E <sub>2</sub>	57,8	31,2	11,0	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Akmit} + 5\text{Na}_2\text{O}$ $\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ Schmelze E <sub>1</sub>	800
E <sub>3</sub>	70,1	23,9	6,0	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ $\cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ Schmelze E <sub>3</sub>	816
E <sub>4</sub>	50,7	20,5	28,8	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Hämatit}$ + Akmit $\rightleftharpoons$ Schmelze E <sub>4</sub>	809
E <sub>5</sub>	59,2	11,9	28,9	$5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 + \text{Hämatit}$ + $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ Schmelze E <sub>5</sub>	815
R <sub>1</sub>	20,5	57,8	21,7	$\text{Akmit} + \text{Tridymit} \rightleftharpoons \text{Hämatit}$ + Schmelze R <sub>1</sub>	955
R <sub>2</sub>	31,0	54,2	14,8	$\text{Quarz} (+ \text{Akmit} + \text{Schmelze}$ $R_2) \rightleftharpoons \text{Tridymit} (+ \text{Akmit}$ + Schmelze R <sub>2</sub> )	870
R <sub>3</sub>	58,6	4,4	37,0	$6\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ $\cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Hämatit} + \text{Schmelze}$ R <sub>3</sub>	845
F	64,2	19,0	16,8	$5\text{NaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \rightleftharpoons$ Schmelze F	838

GREIG (21) hat bei seinen Untersuchungen über Entmischungser-  
scheinungen in Silikatschmelzflüssen festgestellt, daß die Mischungs-



lücke im System  $\text{FeO—SiO}_2$  erheblich verbreitert wird, wenn etwa die Hälfte des Eisenoxyduls zur dreiwertigen Stufe oxydiert wird. GREIG sagt vorsichtigerweise, daß damit nicht bewiesen sei, daß im System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  eine starke Entmischung im Schmelzfluß, oder überhaupt eine solche, bestehe. Es ist aber recht wahrscheinlich, daß die Schmelzflüsse von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nahezu unmischbar sind. Das würde zu dem Befund von BUNTING (36) passen, der im System  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  eine weitgehende Entmischung in der Schmelze gefunden hat.

Wegen der nahen Übereinstimmung in den Ionenradien ist ein ähnliches Verhalten von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auch verständlich. Die Analogiebetrachtung versagt aber, wenn man diese beiden Oxyde mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vergleicht.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist mit  $\text{SiO}_2$  in jedem Verhältnis mischbar und vermag sogar in geringen Zusätzen eine Mischungslücke zwischen  $\text{SiO}_2$  und Silikaten zweiwertiger Metalle zu schließen (20). Die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf der einen,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf der anderen Seite muß noch offen bleiben. Vielleicht hängt sie damit zusammen, daß gerade noch das  $\text{Al}^{+++}$ -Ion imstande ist, Si in Viererkoordination (Sauerstofftetraeder) zu ersetzen, die beiden anderen Oxyde aber hierfür zu große Ionenradien besitzen.

## 2. Das System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

Wenn  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auch nicht imstande ist, mit  $\text{SiO}_2$  direkt eine Verbindung zu bilden, so ist dieses doch in ternären Mischungen möglich, wie das von BOWEN, SCHAIRER und WILLEMS (37) untersuchte System  $\text{Na}_2\text{O—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  beweist. Hier existieren wenigstens vier ternäre Verbindungen: die als Akmit bekannte Verbindung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , ferner die anlässlich der systematischen Untersuchung entdeckten Phasen  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ,  $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  und  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Diese letzte Verbindung ist nicht genauer untersucht, da das Schmelzdiagramm nur im sauren Gebiet  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  ausgearbeitet ist. Es ist daher möglich, daß im basischen Teil des Systems noch weitere ternäre Verbindungen existieren. Außerdem ist die binäre Verbindung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  bekannt.

Tabelle 17

Optische Eigenschaften der kristallinen Phasen des Systems  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

Phase	Kristallsyst. Habitus	2 V	Opt. Char.	$\gamma$	$\beta$	$\alpha$
$\text{SiO}_2$ (Tridymit)	pseudo-hex. Tafeln			1,473		1,469
$\text{SiO}_2$ (Quarz)	hex. Dipyram.	0°	+	1,553	1,544	1,544
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	rhomb. Tafeln	$55 \pm 5^\circ$	—	1,508	1,505	1,497
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	rhomb. Nadeln	groß	—	1,528	1,520	1,513
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)	hex. Tafeln	0°	—	2,9	2,9	2,74
$5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$	hex. Prismen	0°	+	1,625	1,609	1,609
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (Akmit)	monokl. Nadeln	62°	—	1,836	1,819	1,776
$6\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	? Körner				1,96	

In Abb. 20 ist das vollständige Schmelzdiagramm des Systems dargestellt.

In dem System sind vier rein binäre Schnitte enthalten:

1.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - 5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  (F) (Eutektikum  $e_3$ ),
2.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  (F) (Eutektikum  $e_4$ ),
3.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (D) —  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  (F) (Eutektikum  $e_5$ ),
4.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  (A) —  $r_1$  (Übergangspunkt  $r_1$ ).

Die übrigen Schnitte, die durch Punkt A zu legen sind, sind vorwiegend binär, mit Ausnahme der Nähe von A, weil Akmit inkongruent unter Abscheidung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  schmilzt (Schnitt 4):

5.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  (A) —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  (D) (Eutektikum  $e_1$ ),
6.  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  (A) —  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$  (F) (Eutektikum  $e_2$ ).

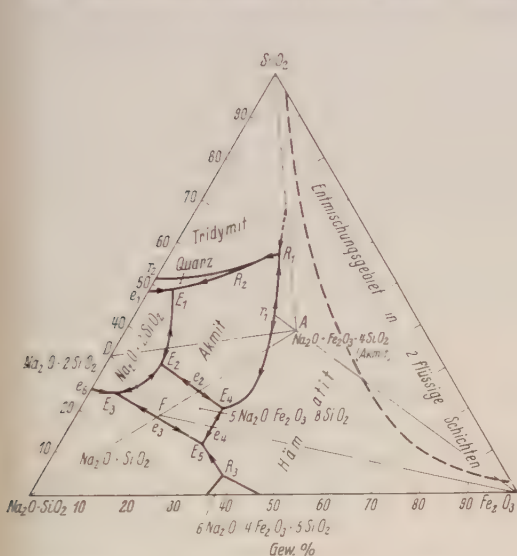


Abb. 20. System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (nach BOWEN, SCHAIRER u. WILLEMS).

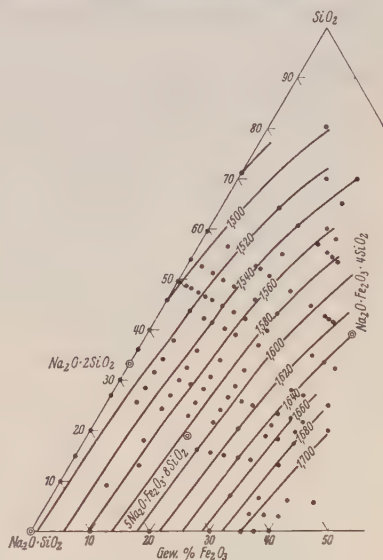


Abb. 21. Brechungsindizes der Gläser im System

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$   
(nach BOWEN, SCHAIRER u. WILLEMS).

Das Randsystem  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  ist auch nicht vollständig binär, weil die Ausscheidungsfläche der Verbindung  $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  darüber greift (Übergangspunkt  $R_3$ ).

Die ternären Verbindungen haben sehr tiefe Schmelzpunkte, und die Primärausscheidungsfläche des Hämatits, die den größten Teil des Diagramms einnimmt, steigt steil an. Auf der  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ -Seite ist fast vollständige Entmischung der Schmelzflüsse angenommen, aus den bei der Besprechung des Systems  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  angeführten Gründen.

Die Brechungsindizes der Gläser (Abb. 21) zeigen keinerlei Diskontinuitäten bei den Zusammensetzungen der Verbindungen.

### 3. Das System $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Die beiden binären Randsysteme  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  und  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  des ternären Systems  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  sind gut bekannt. Das letztere, das seit der 20 Jahre zurückliegenden Untersuchung von SOSMAN und MERWIN (38) nicht mehr korrigiert zu werden brauchte, ist hier der Vollständigkeit halber nochmals angeführt (Abb. 22). Es enthält die

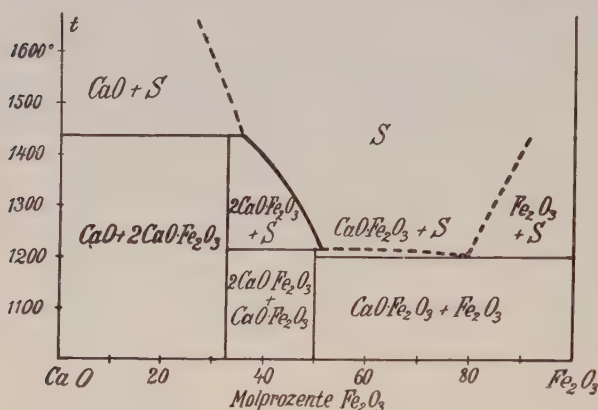


Abb. 22. System  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (nach SOSMAN u. MERWIN).

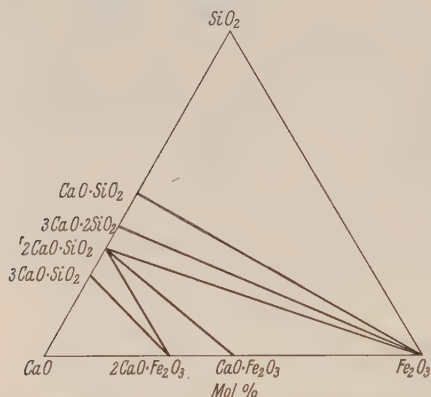


Abb. 23. Phasengleichgewichte des Systems  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

beiden Verbindungen  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Über das wichtige ternäre System liegt noch keine vollständige systematische Untersuchung vor, nur eine orientierende Arbeit von SIRZ (39) über die Schmelzpunkte des Systems in Luftatmosphäre, wobei ein gewisser

Teil des Eisenoxys

dissoziiert ist. SIRZ findet die niedrigste Schmelztemperatur von ca.  $1100^\circ$  etwa bei der molaren Mischung  $2\text{CaO}$ ,  $4\text{SiO}_2$ ,  $1\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Über die Phasengleichgewichte sind verschiedene Einzeluntersuchungen angestellt, aus denen Ref. ein Diagramm der wahrscheinlichsten Phasengleichgewichte konstruiert hat (Abb. 23).

Die Gleichgewichte im Gebiet  $\text{CaO} - \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  sind durch eine Untersuchung von HANSEN und BOGUE (40) festgestellt, die dadurch Aufschluß

über die im Portlandzement auftretenden Mineralien zu erhalten suchten (siehe weiter unten). Die Konjugationslinie  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  ist nach einer Arbeit von KLÄRDING (41) gezeichnet, der nachgewiesen hat, daß in einem Gemisch aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Molverhältnis 2:1:1 das Eisenoxyd frei vorliegt, da es bei der Reduktion weder durch Kalk noch durch Kieselsäure beeinflusst wird.



Die anderen Konjugationslinien in Abb. 23 ergeben sich, wenn keine ternären Verbindungen existieren. Von SITZ (39) wurde aus thermischen Analysen auf eine Verbindung  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  geschlossen, doch konnte diese Angabe bei einer Nachprüfung durch Ref. nicht bestätigt werden. Ebenso sind Versuche, den natürlichen Kalk-Eisen-Granat Andradit  $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  synthetisch zu erhalten, bisher fehlgeschlagen (42).

Wenn man zu einer Mischung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  allmählich Kalk hinzufügt, geht die Kalkbindung in folgender Reihenfolge vor sich: zuerst wird soviel Kalk an  $\text{SiO}_2$  gebunden, bis die Verbindung  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  entstanden ist. Ein Überschuß von Kalk wird dann zur Bildung von  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  verwandt. Wenn nunmehr noch Kalk vorhanden ist, wird er an  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  unter Bildung von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  angelagert.

#### 4. Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Die Untersuchung von HANSEN und BOGUE über das System  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  verfolgte, wie schon erwähnt, den Zweck, die Bindung des Eisenoxys im Portlandzement aufzuklären, denn man mußte annehmen, daß die Calciumferrite einen wesentlichen Bestandteil des Portlandzementklinkers bildeten. Vollständige Klarheit über die Rolle des Eisenoxys wurde aber erst durch die Untersuchung des ternären Systems



durch HANSEN, BROWNMILLER und BOGUE (43) geschaffen. Diese Arbeit hatte das überraschende Ergebnis, daß in einem Portlandzement normaler Zusammensetzung die erwähnten Calciumferrite

überhaupt nicht vorkommen, sondern eine ternäre Verbindung  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  die einzige eisenhaltige Verbindung des Klinkers ist.

Das ternäre Schmelzdiagramm und die Phasenbeziehungen im festen Zustand zeigen die Abbildungen 24 und 25. Der sesquioxidreiche Teil des Systems, der für den Portlandzement kein Interesse hat, wurde nicht untersucht.

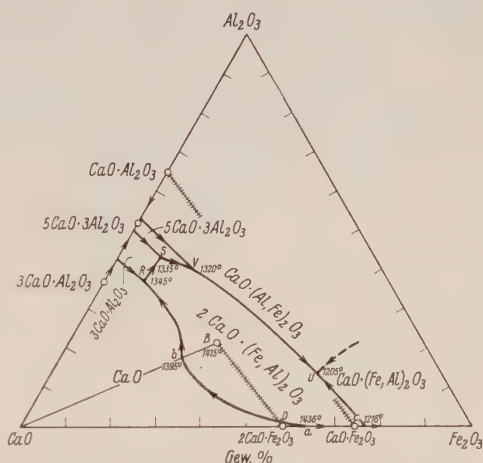


Abb. 24. System  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (nach HANSEN, BROWNMILLER u. BOGUE).  
+++++ Mischkristalle.

Es sei daran erinnert, daß das binäre Randsystem  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (SHEPHERD und RANKIN (44)) vier Verbindungen aufweist:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ . Keine der binären Aluminat- oder Ferritphasen scheidet sich im ternären System rein aus der Schmelze aus ( $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde nicht untersucht), was bei dem nicht sehr großen Unterschied im Ionenradius zwischen  $\text{Al}^{+++}$  (0,57 Å) und  $\text{Fe}^{+++}$  (0,67 Å) verständlich ist. Der Grad der isomorphen Vertretbarkeit ist aber verschieden. In den Aluminaten  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  werden etwa je 2 % Al durch Fe ersetzt, in  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  10 %; in  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind 15 % des Eisens durch Aluminium ersetzbar, und in  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  läßt sich genau die Hälfte der Eisenionen durch Aluminium substituieren, wodurch man zu der erwähnten Verbindung  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (in der deutschen Zementliteratur vielfach nicht sehr glücklich „Brownmillerit“ genannt) gelangt (Punkt B in Abb. 25).

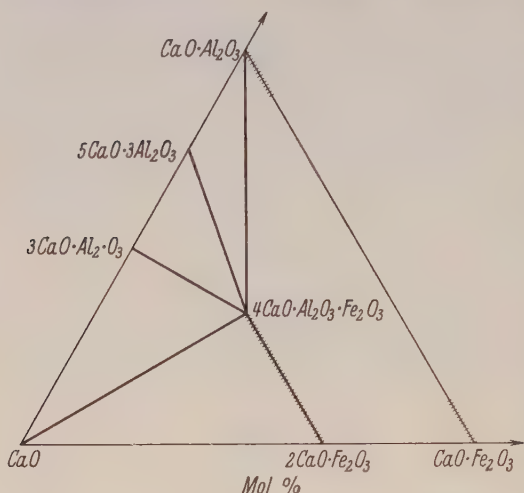


Abb. 25. Phasengleichgewichte des Systems  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (nach HANSEN, BROWNMILLER u. BOGUE). ++++++ Mischkristalle.

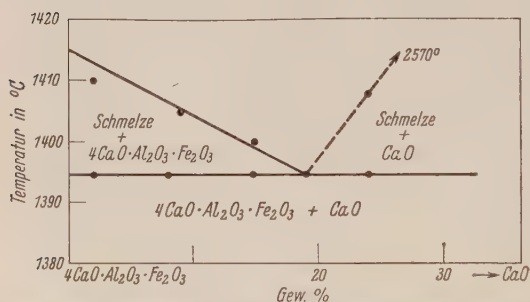


Abb. 26. System  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$  (nach HANSEN, BROWNMILLER u. BOGUE).

Die Eigenschaften und Phasenbeziehungen des Tetracalciumaluminatferrits sind sehr merkwürdig. Verständlich ist die lückenlose Mischkristallbildung mit Dicalciumferrit, aber zunächst ist es unbegreiflich, daß die Mischkristallreihe bei dem Verhältnis  $\text{Al}:\text{Fe} = 1:1$  plötzlich abbricht.

Dabei ist die ternäre Verbindung beständiger als das Dicalciumferrit. Denn erstens schmilzt sie kongruent (Abb. 26),  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  dagegen inkongruent (Abb. 22). Zweitens ist sie auch den Phasenbeziehungen im festen Zustand nach stabiler als die reinen Aluminat-

Tabelle 18 (zu Abb. 24). System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

Punkt	% CaO	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Gleichgewicht	Temperatur °C
Randsystem $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$					
a	38,4	0	61,6	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{Schmelze a}$	1436
c	24,5	0	75,5	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Schmelze c}$	1216
Ternäre invariante Punkte					
B	46,1	21,0	32,9	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelze B}$	$1415 \pm 5$
b	56	17	27	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{Schmelze b}$	$1395 \pm 5$
R	54	37	9	$3\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 + 2\text{CaO}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{Schmelze R}$	$1345 \pm 5$
S	47	43	10	$5\text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 + 2\text{CaO}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelze S}$ (+ $3\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ )	$1335 \pm 5$
V	42	40	18	$\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 + 2\text{CaO}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelze V}$ (+ $5\text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ )	$1320 \pm 5$
U	28	13	59	$\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 + \text{CaO}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelze U}$ (+ $2\text{CaO}(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ )	$1205 \pm 5$

Tabelle 19

Optische Eigenschaften der Phasen des Systems  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

Phase	d	Opt. Char.	Brechungsindizes
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ rein	3,98	+	$\alpha_{\text{Li}} = 2,200$ $\beta_{\text{Li}} = 2,200$ $\gamma_{\text{Li}} = 2,290$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	3,77	—	$\alpha_{\text{Li}} = 1,96$ $\beta_{\text{Li}} = 2,01$ $\gamma_{\text{Li}} = 2,04$ $\alpha_{\text{Hg}} = 1,98$ $\beta_{\text{Hg}} = 2,05$ $\gamma_{\text{Hg}} = 2,08$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (+ \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	5,08	—	$\alpha_{\text{Hg}} = 1,95$ $\gamma_{\text{Hg}} = 2,04$ $\omega_{\text{Li}} = 2,465$ $\epsilon_{\text{Li}} = 2,345$ $\omega_{\text{Na}} \sim 2,58$ $\epsilon_{\text{Na}} \sim 2,43$
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ rein	2,981	—	$\omega_{\text{Li}} = 2,25$ $\epsilon_{\text{Li}} = 2,13$ $\alpha_{\text{Na}} = 1,643$ $\gamma_{\text{Na}} = 1,663$ $\alpha_{\text{Na}} = 1,70$ $\gamma_{\text{Na}} = 1,72$
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (+ \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$	2,828		$n_{\text{Na}} = 1,608$
$\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ rein	3,038		$n_{\text{Na}} = 1,720$
$\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 (+ 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$			$n_{\text{Na}} = 1,710$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ rein			$n_{\text{Na}} = 1,735$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (+ 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$			

und Ferrite. Aus der Konjugationslinie  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  (Fig. 26) geht hervor, daß  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht nebeneinander existieren können, sondern sich gegenseitig unter Bildung von  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  zersetzen:



Das Gleichgewicht zwischen den Dicalciumferrit-Tetracalciumaluminatferrit-Mischkristallen einerseits, Monocalciumaluminat und -ferrit andererseits ist nicht vollständig bestimmt worden. Die Phasenregel verlangt, daß die gesättigten Mischkristalle von  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  mit einer bestimmten Phase der Reihe  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  im Gleichgewicht stehen. Die Temperatur des eu-



tektischen Punktes ist zu 1205° ermittelt, aber die Zusammensetzung der Mischkristallphase ist nicht genau bestimmt worden, weshalb die betreffenden Konjugationslinien in Abb. 25 weggelassen sind.

Die Beziehung zwischen reinem  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  scheint darauf hinzudeuten, daß in beschränktem Maße noch ein weiterer Austausch von Fe durch Al über das Äquivalenzverhältnis hinaus stattfinden kann. Denn die Brechungsindices des Monoaluminats sind höher, die des Tetracalciumaluminatferrits ein wenig niedriger als bei den reinen Phasen.

Kürzlich ist durch W. BÜSSEM (45) die Kristallstruktur von  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  aufgeklärt worden. Da sich aus der Struktur sehr anschaulich die chemischen Eigenschaften der Phase ableiten lassen, soll hierauf noch eingegangen werden.

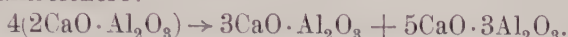
Der Kristall ist aufgebaut aus einem rhombischen, pseudotetragonalen Schichtengitter, wobei der Reihe nach folgende Schichten übereinander liegen: Aluminium und Sauerstoff im Mengenverhältnis 1:2, Calcium und Sauerstoff im Verhältnis 1:1, Eisen und Sauerstoff im Verhältnis 1:1. In den  $\text{AlO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Schichten berühren alle benachbarten Ionen einander und natürlich auch die darüber- und darunterliegenden Ionen. Das Al ist auf diese Weise in 6-Koordination von Sauerstoff umgeben.

In den  $\text{FeO}$ -Schichten dagegen berühren sich die Ionen nur mit den darüber- und darunterliegenden Schichten, sind aber von den benachbarten Ionen der gleichen Schicht räumlich getrennt.

Eine Substitution des Al durch Fe ist nun leicht möglich. Das Eisen vermag sehr gut das Al in dem  $\text{AlO}_6$ -Komplex zu ersetzen, wodurch das ganze Gitter etwas aufgeweitet wird. Dadurch geraten die Bausteine in den  $\text{FeO}$ -Schichten noch etwas weiter auseinander und die ganze Struktur wird labiler. Bei vollständigem Ersatz des Al durch Fe gelangen wir zum Dicalciumferrit, welches also zwei strukturell vollständig verschiedene Arten von Fe-Ionen enthält: Zur Hälfte sind sie in festgefügtten  $\text{FeO}_6$ -Komplexen, zur anderen Hälfte in lockeren  $\text{FeO}$ -Schichten eingebaut. Die größere Labilität der  $\text{FeO}$ -Schicht im Gitter des Dicalciumferrits mag der Grund für die etwas geringere Stabilität dieser Phase im Vergleich zum Tetracalciumaluminatferrit sein.

Ganz anders wirkt sich dagegen die umgekehrte Substitution im Tetracalciumaluminatferrit aus, der Ersatz des  $\text{Fe}^{+++}$  in den  $\text{FeO}$ -Schichten durch Al, wodurch man als Endglied das Dicalciumaluminat erhalten würde. Die Spannung, die an sich schon in den lockeren  $\text{FeO}$ -Schichten besteht, wird bei dem Ersatz des  $\text{Fe}^{+++}$ -Ions (0,67 Å) durch das kleinere Al (0,57 Å) derart vergrößert, daß die Struktur zusammenbricht.

Da es offenbar ein anderes Bauprinzip, das zu einem stabilen Dicalciumaluminat führen würde, nicht gibt, existiert überhaupt keine Phase dieser Zusammensetzung, sondern zerfällt in eine kalkärmere und eine kalkreichere:



Eine andere Eigenschaft des Tetracalciumaluminatferrits, die auch durch die Strukturanalyse ihre Deutung gefunden hat, ist die Fähigkeit, MgO und andere zweiwertige Oxyde unter Mischkristallbildung aufzunehmen (SCHWIETE und ZUR STRASSEN (46), vgl. HANSEN und BROWNMILLER (47)). Aus dem Schmelzdiagramm des Systems  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ —MgO (Abb. 27) geht hervor, daß im ganzen 2% MgO aufgenommen werden können. Die Mischkristallbildung ist mit einem intensiven Farbwechsel (reine Verbindung gelbbraun, Mischkristalle olivgrün) verbunden.

Die Deutung dieses Vorganges ist die, daß in den FeO-Schichten des Tetracalciumaluminatferrits noch Raum für die Unterbringung weiterer Teilchen in beschränkter Zahl vorhanden ist. Die Mischkristalle sind also Einlagerungsmischkristalle. Da auf diese Weise stark polarisierende Mg-Ionen in die Nähe der Eisenionen gelangen, wird deren Elektronenhülle, die vorher symmetrisch beansprucht war, einseitig verzerrt und dadurch wahrscheinlich der Farbumschlag hervorgerufen.

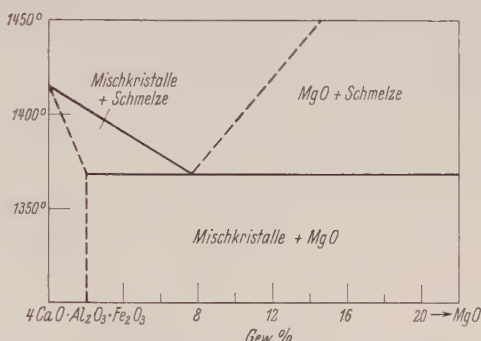


Abb. 27. System  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ —MgO (nach SCHWIETE u. ZUR STRASSEN).

## 5. Das System $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$

Die Entdeckung des Tetracalciumaluminatferrits bedeutete einen großen Fortschritt in unserer Kenntnis vom Aufbau des Portlandzementklinkers. Es war nunmehr möglich, auch ohne direkte Kenntnis des Vierstoffsystems  $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  die mineralische Zusammensetzung des Klinkers im Gleichgewicht aus der chemischen Analyse abzuleiten (BOGUESCHE Formel (48)). Tonerde und Eisenoxyd werden zu  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  gebunden. Kieselsäure zu  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , und die maximale Kalkbindung ist dann erreicht, wenn soviel Kalk vorhanden ist, um vollständig  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  zu bilden. Die Grenze zu kennen, bis zu der Kalk im Klinker gebunden werden kann, ist von größter Wichtigkeit für die Zementfabrikation, weil die wertvollsten

Eigenschaften des Zements wesentlich durch seinen Gehalt an Tricalciumsilikat bedingt sind.

Es hat sich aber in der Praxis herausgestellt, daß man mit dieser Art der Berechnung des maximalen Kalkgehaltes nicht auskommt, weil sich die Berechnung auf das Gleichgewicht im festen Zustand gründet, aber der Prozeß der Klinkerbildung in einem teilweise geschmolzenen Gut vor sich geht.

Welche Verhältnisse hierbei auftreten, ließ sich bisher nur für das ternäre System  $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  auf Grund des RANKINSchen Diagramms (49) (Abb. 28) ableiten und infolgedessen nur auf eisenoxydfreie Zemente anwenden.

Die Lösung der praktisch viel wichtigeren Aufgabe, die mineralische Zusammen-

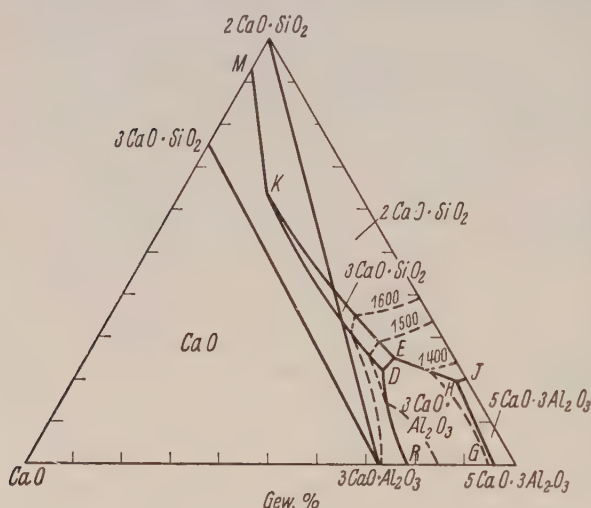


Abb. 28. System  $\text{CaO}—2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2—5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  (nach RANKIN u. WRIGHT).

setzung und maximale Kalkbindung in Gegenwart von Eisenoxyd zu bestimmen, ist dagegen erst durch die Untersuchung von LEA und PARKER (50) über den für den Portlandzement wichtigen Teil des Systems  $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3—$

$\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  möglich geworden.

Das Wesentliche läßt sich aus einem Vergleich der

Ausscheidungsflächen des Tricalciumsilikats in den beiden ternären Randsystemen  $\text{CaO}—2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2—5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb. 30) und

$\text{CaO}—2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2—4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Abb. 29)

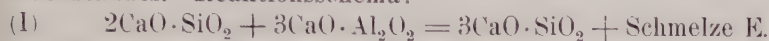
ableiten. Die Gestalt der Ausscheidungsfläche ist in beiden Fällen sehr ähnlich, langgestreckt mit einer schmalen Basis DE (Abb. 28) bzw. XW (Abb. 29) und in eine scharfe Spitze K bzw. L auslaufend.

Ein charakteristischer Unterschied besteht aber in der Lage der invarianten Punkte zu den zugehörigen Phasendreiecken.

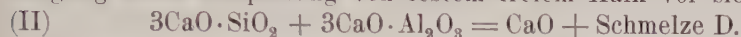
Im System  $\text{CaO}—2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2—5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  liegen die Punkte außerhalb der zugehörigen Phasendreiecke  $\text{CaO}—3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2—3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2—3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3—2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , und zwar auf der kalkärmeren Seite. Ein Gemisch der festen Phasen  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ergibt beim Schmelzen eine kalkärmere



Schmelze E unter Hinterlassung eines an Tricalciumsilikat reicheren Rückstandes. Reaktionsschema:



Bleibt nach Beendigung dieser Schmelzreaktion noch festes Tricalciumaluminat übrig, dann wird bei weiterer Temperatursteigerung (auf 1470°) der Punkt D erreicht (der tiefste Schmelzpunkt der 3 Phasen  $\text{CaO}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), bei dem nunmehr der Schmelzvorgang unter Abspaltung von festem freiem Kalk vor sich geht:



Wenn jetzt der gesinterte Klinker rasch abgeschreckt wird, dann können die ausgeschiedenen Mengen  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  nicht wieder gelöst werden, und

der geschmolzene Anteil bleibt entweder glasig oder kristallisiert für sich zu einem Mineralbestand, der den Punkten D oder E entsprechend aus den Phasen

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  
 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  zusammengesetzt ist.

Will man also verhüten, daß ein Zementklinker freien Kalk enthält, dann genügt es

nicht, auf der kalkärmeren Seite der Konjugationslinie  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  zu bleiben, sondern der molare Gehalt an  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  darf nicht größer als der an  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  sein, damit das Tricalciumaluminat durch die Schmelzreaktion (I) vollständig verbraucht wird und nicht die Gefahr der Kalkabspaltung nach (II) besteht.

Ein ganz anderes Bild erhalten wir aus dem System  $\text{CaO} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Der invariante Punkt X, der zu den Phasen  $\text{CaO}$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  gehört, liegt innerhalb des Phasendreiecks, ist also ein Eutektikum. Dagegen liegt der zu den Phasen  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  gehörige Punkt W außerhalb, ebenfalls in dem Dreieck  $\text{CaO} - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , so daß die Schmelze kalkreicher ist als die zurückbleibende feste Phase:

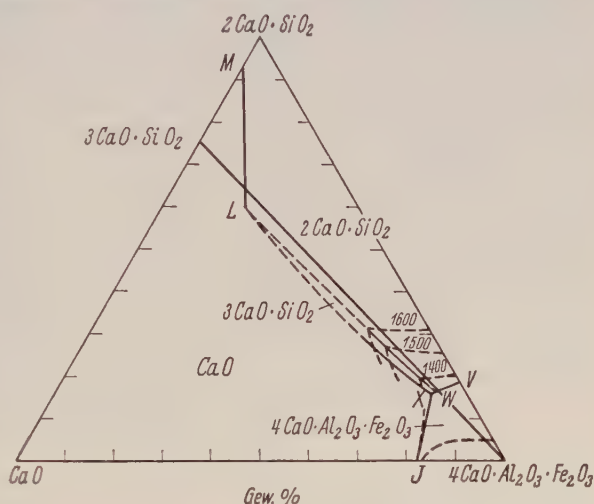
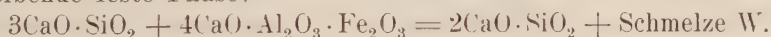


Abb. 29. System  $\text{CaO} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (nach LEA u. PARKER).

Tabelle 20 (zu den Abb. 29 und 30)  
Invariante Punkte des Systems  $\text{CaO}-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

Punkt	% CaO	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% $\text{SiO}_2$	Gleichgewicht	Temperatur °C
X Abb. 29 W Abb. 29	49,6	17,1	26,8	6,5	binäres System $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2+4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelze}$	$1350 \pm 10$
					ternäres System $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2+5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3+4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelze}$	
T <sub>1</sub> Abb. 30 T <sub>2</sub> Abb. 30	50,0	34,5	9,9	5,6	ternäres System $\text{CaO}-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{CaO}+3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2+4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelze}$ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2+4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2+\text{Schmelze}$	$1280 \pm 5$ $1347 \pm 5$ $1348 \pm 5$
					quaternäres System $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2+3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3+4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{CaO}+\text{Schmelze}$ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2+3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2+4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelze}$ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2+5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3+4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 (+3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3) \rightleftharpoons \text{Schmelze}$	
T <sub>1</sub> Abb. 30 T <sub>2</sub> Abb. 30	50,0	34,5	10,0	5,6		$1341 \pm 5$ $1338 \pm 3$
						$1280 \pm 5$

Wenn bei der raschen Abkühlung die Schmelze nicht mehr ihren überschüssigen Kalkgehalt an das  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  unter Rückbildung von  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  abgeben kann, dann kristallisiert sie für sich unter Abscheidung von freiem CaO. Diese Auskristallisation von freiem Kalk aus der Restschmelze spielt also im System

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  dieselbe Rolle wie die Auskristallisation von  $5\text{CaO}\cdot3\text{Al}_2\text{O}_3$  im System  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Da der Punkt W und die Linie WL aber sehr nahe an der Konjugationslinie  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  liegen, ist der maximale Betrag an freiem Kalk sehr klein; er beträgt rund 2% des geschmolzenen Anteils oder 0,7% des gesamten Klinkers.

Da die Schmelzgleichgewichte der beiden für den Portlandzementklinker in Betracht kommenden ternären Phasenkombinationen  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  gerade einander entgegengesetzt sind, indem bei dem ersteren die Zu-

sammensetzung der Schmelze nach der kalkarmen, bei dem letzteren nach der kalkreichen Seite aus dem Phasendreieck herausfällt, ist in dem quaternären System ein Übergang zwischen diesen Grenzfällen zu erwarten. In der Tat liegt die zu den vier festen Phasen  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  gehörige Schmelzphase innerhalb des Phasentetraeders, ist also ein quaternäres Eutektikum (Abb. 30, Punkt  $T_2$ ).

In einem gewissen mittleren Bereich hat daher der Klinker im abgeschreckten Zustande dieselbe mineralische Zusammensetzung, wie im Endgleichgewicht (gemäß der Formel von BOGUE); bei niedrigerem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt hat er mehr Tricalciumsilikat und entsprechend eine gewisse Menge Penta-

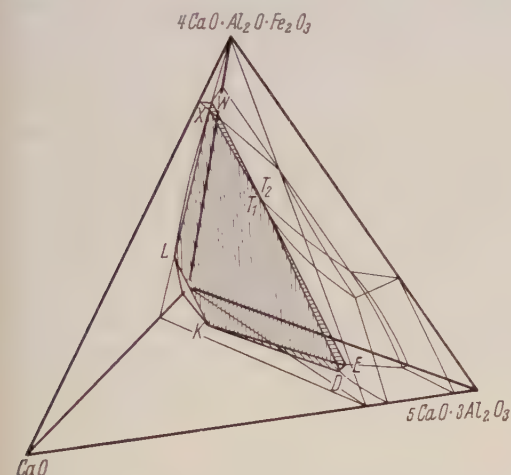


Abb. 30. System  $\text{CaO}-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (nach LEA u. PARKER). Raum der Primärausscheidung von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  schraffiert.

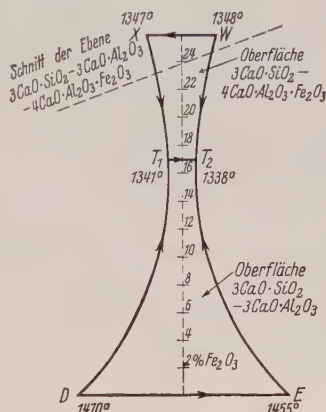


Abb. 31. Teil der Oberfläche des Ausscheidungsraumes von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (vgl. Abb. 30). Die Figur ist in der horizontalen Richtung 10fach vergrößert. In der Längsachse sind die Durchstichpunkte der Ebenen mit konstantem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt (parallele Ebenen zur Basis in Abb. 30) markiert. (Nach LEA u. PARKER.)

calciumtrialuminat, bei höherem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt weniger Tricalciumsilikat und eine äquivalente Menge freien Kalk.

Aus der Gestalt des Ausscheidungsraumes des Tricalciumsilikates im quaternären System (Abb. 30) läßt sich eine interessante Folgerung über die Stabilität der Verbindung ableiten. Die Ausscheidungsflächen  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-\text{CaO}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  rücken immer näher zusammen, je tiefer die Temperatur ist. Besonders deutlich zeigt das die Abb. 31, in der die Form der Begrenzungsfläche  $DT_1XWT_2E$  dargestellt ist. Bei der Temperatur des quaternären Eutektikums  $T_2$  hat die Begrenzungsfläche den kleinsten Durchmesser. Wenn bei noch tieferen Temperaturen Schmelzphasen existieren würden, dann müßten die Flächen noch weiter zusammenrücken, bis schließlich unter-





Der Unterschied dieses Systems gegenüber den vorher betrachteten Systemen mit Eisenoxyd liegt darin, daß  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gegenüber  $\text{P}_2\text{O}_5$  als basische Komponente wirkt, während es gegenüber den ein- und zweibasischen Oxyden saurer Bestandteil ist. Gegen das schwach saure  $\text{SiO}_2$  verhält es sich indifferent, so daß hier überhaupt keine Verbindungen auftreten.

#### IV. Systeme mit Eisenoxiden verschiedener Wertigkeit

Bei den Untersuchungen aller eisenoxydhaltigen Systeme ist Voraussetzung, daß die Gasphase genau definiert ist. Wenn nur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Komponente vorhanden ist, genügt es, eine bestimmte untere Grenze für den Sauerstoffpartialdruck anzugeben, oberhalb dessen keine Dissoziation des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erfolgen kann. Systeme mit  $\text{FeO}$  enthalten stets die Komponente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit, wie im ersten Teil gezeigt worden ist, und man kann diese nur unter gewissen Voraussetzungen näherungsweise vernachlässigen. Um nur mit der  $\text{FeO}$ -Komponente rechnen zu können, muß der Sauerstoffdruck unterhalb einer oberen Grenze bleiben. Andererseits darf er auch nicht unter den Wert sinken, bei dem eine Reduktion zu metallischem Eisen eintreten würde.

Systeme, die gleichzeitig Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten, sind von den bisher besprochenen dadurch unterschieden, daß zu jedem Phasengleichgewicht ein bestimmter Sauerstoffpartialdruck gehört, der nur mit der Temperatur veränderlich ist. Wie eingangs bei der Besprechung des Systems  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  gezeigt wurde, läßt sich diese Eigenschaft zu einer besonderen Untersuchungsmethode ausnutzen, indem man aus der Analyse der Gasphase Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Bodenkörpers zieht.

##### 1. Das System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Über dieses wichtige System liegen nur Einzeluntersuchungen vor, die nach verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt sind. Wir geben zunächst eine Übersicht über die Phasengleichgewichte im festen Zustande (Abb. 33) hauptsächlich nach den Ergebnissen von SCHENCK, FRANZ und LAYMANN (52). In Abb. 33 sind die Reduktionswege und Abbaustufen, die diese Autoren erhalten haben, mit eingetragen. Wie man sieht, decken sich die Abbaustufen gut mit den Phasengrenzen.

Im Gebiet  $\text{SiO}_2-2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind die Phasen-

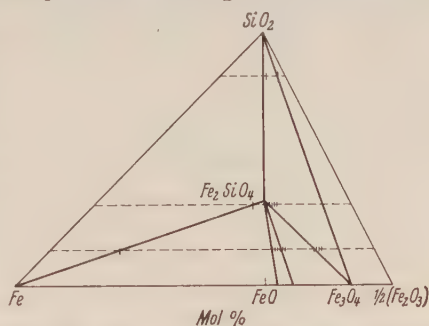


Abb. 33. Phasengleichgewichte des Systems  $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Die gestrichelten Linien geben die Reduktionswege und Abbaustufen der Isothermen von SCHENCK, FRANZ u. LAYMANN (52) an.



Der Schmelzpunkt von Ferrosilikaten (außer wenn sie freies FeO enthalten) wird durch Oxydation stark heraufgesetzt. Wahrscheinlich sind die Abweichungen der früheren Schmelzpunktbestimmungen im System  $\text{FeO—SiO}_2$  (Abb. 6) von den Ergebnissen von BOWEN und SCHAIRER (19) darauf zurückzuführen.

In allen Systemen, in denen eine Entmischung im Schmelzfluß zu verzeichnen war (20), wurde nach GREIG die Mischungslücke durch Zusatz von Alkali oder Tonerde geschlossen. Den gleichen Effekt hat ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zusatz zum System  $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ .  $6\frac{1}{2}\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  reichen aus, um die Mischungslücke zu schließen, wobei der Schmelzpunkt auf  $1595^\circ$  sinkt. Durch weiteren Tonerdezusatz wird dann die Temperatur der vollständigen Verflüssigung stark herabgesetzt. Vergrößerung des Tonerdegehalts wirkt also gerade in entgegengesetzter Richtung wie die Aufoxydation einer Ferrosilikatschmelze.

Im Zusammenhang mit dem System  $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  sei auf die Folgerungen von RAMDOHR (55) über das System  $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$  hingewiesen, die er aus Untersuchungen über Magnetit, Hämatit und Ilmenit gezogen hat. Während im  $\text{SiO}_2$ -System Magnetit stabiler ist als das Silikat  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , wie die Konjugationslinie  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{—SiO}_2$  zeigt, finden wir hier das umgekehrte Verhalten, denn in dem (im übrigen sehr komplizierte Verhältnisse aufweisenden)  $\text{TiO}_2$ -System existiert ein binärer Schnitt  $\text{FeTiO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$  (bei hoher Temperatur vollständige Mischbarkeit, bei tieferer Temperatur Entmischung), woraus folgt, daß Magnetit durch  $\text{TiO}_2$  unter Bildung von Ilmenit und Hämatit zersetzt wird.

## 2. Das System $\text{MgO—FeO—Fe}_2\text{O}_3$

Über das System  $\text{MgO—FeO—Fe}_2\text{O}_3$  liegen ebenfalls nur Einzeluntersuchungen vor. Die eingehendste Untersuchung stammt von ROBERTS und MERWIN (14). Sie befaßt sich vorwiegend mit dem binären System  $\text{MgO—Fe}_2\text{O}_3$ , unter Berücksichtigung des in Luftatmosphäre durch Dissoziation entstehenden Anteils an Oxydul. Ihre Ergebnisse zeigt die Abb. 35. Als einzige Verbindung existiert in dem ternären System das Magnesiumferrit  $\text{MgO·Fe}_2\text{O}_3$ , welches eine eigenartige Fähigkeit zur Mischkristallbildung besitzt.

Die Kristallstruktur des Magnesiumferrits ist ein Spinellgitter mit „variate equipoints“ (BARTH und POSNJAK (56)): In der Elementarzelle, die 8 Mg, 16  $\text{Fe}^{+++}$ , 32 O enthält, besetzen 8 Eisenionen die 8zählige Lage, während sich die anderen 8 statistisch auf die 16zählige Lage verteilen. Die Metallionen der 8zähligen Lage sind von 4, die der 16zähligen von 6 Sauerstoffionen umgeben.

Das Magnesiumferrit vermag einen geringen Überschuß sowohl von MgO wie von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in fester Lösung aufzunehmen (ROBERTS und

MERWIN (14)). Wieweit die Mischkristallbildung mit Magnetit geht, ist nicht einwandfrei festgestellt. Die Gitterdimensionen von Magnesiumferrit und Magnetit sind sehr ähnlich ( $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  8,36 Å,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  8,40 Å), wodurch eine lückenlose Mischbarkeit sehr wahrscheinlich wird.

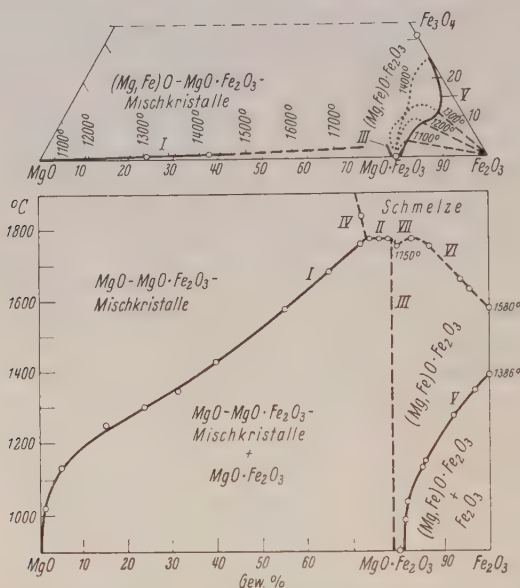


Abb. 35. System  $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Luftatmosphäre (oberer Teil der Abbildung). Dasselbe umgerechnet auf das binäre System  $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (unterer Teil der Abbildung). (Nach ROBERTS u. MERWIN.)

Tabelle 22 (zu Abb. 35)  
Löslichkeit des Magnesiumferrits in Periklas

$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$	$\% \text{ MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Temperatur $^{\circ}\text{C}$
1	1,3	1020
5	6,3	1132
15	18,8	1250
23,5	29,4	1302
31	38,8	1347
39,5	49,6	1426
55	68,9	1575
65	81,4	1680
72	90,2	1755

Das Erstaunlichste ist aber die Fähigkeit des Periklases,  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  in weitestem Maße in fester Lösung in sein Kristallgitter aufzunehmen. Mit sinkender Temperatur findet Entmischung unter Ausscheidung von Magnesiumferrit statt, längs der Kurve I in Abb. 37, bis bei  $1000^{\circ}$  nahezu alles Magnesiumferrit ausgeschieden ist.



Die Mischkristallbildung mit MgO wird strukturell verständlich, wenn man die Elementarzelle des Magnesiumferrits mit der in der Kantenlänge verdoppelten Zelle von MgO vergleicht. Es steht dann einem Elementarwürfel der Zusammensetzung  $\text{Mg}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$  mit der Kantenlänge 8,36 Å als Mischkristallpartner der Würfel  $\text{Mg}_{32}\text{O}_{32}$  mit der Kantenlänge 8,41 Å gegenüber.

BLUTH und SCHMIDT<sup>1)</sup> haben durch Röntgenaufnahmen nach dem Rückstrahlverfahren eine Gitteraufweitung des Magnesiumferrits mit steigendem MgO-Überschuß festgestellt, was mit der strukturellen Forderung im Einklang steht.

Bei 1750° erreicht die Umwandlungskurve I (Abb. 35) beinahe die Zusammensetzung von  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , so daß bei dieser Temperatur, der Schmelztemperatur des Magnesiumferrits, fast vollständige Mischbarkeit besteht.

Auf der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -reichen Seite des Systems ist bei höheren Temperaturen nicht mehr das reine binäre System zu untersuchen. Vermutlich besteht zwischen Magnesiumferrit und Hämatit auch bei hoher Temperatur eine weitgehende Mischungslücke, während Magnesiumferrit mit dem strukturell nahe verwandten Magnetit lückenlos mischbar ist. Die Kurve V in Abb. 35 ist daher so zu verstehen, daß die feste Lösung oberhalb der Entmischungstemperatur aus  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  besteht, während an dem Kurvenpunkt der Dissoziationsdruck des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter den Partialdruck der Atmosphäre sinkt.

Der Reduktionsverlauf von  $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gemischen (SCHENCK und DINGMANN (4)) zeigt, daß der Abbau direkt zu Mischkristallen von MgO und FeO (Magnesio-Wüstiten, BOWEN und SCHAIRER (25)) vor sich geht.

Magnesiumferrit, seine festen Lösungen mit MgO und die Magnesio-Wüstite spielen eine wichtige Rolle in den Magnesitsteinen und deren durch Einwirkung eisenoxydhaltiger Schlacken hervorgerufenen Umwandlungsprodukten (O. ANDERSEN (57)).

### 3. Das System $\text{CaO}-\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Bei der Besprechung des Systems  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$  wurde darauf hingewiesen, daß das Randsystem  $\text{CaO}-\text{FeO}$  überhaupt kein binärer Schnitt sei und nur im Rahmen des Dreistoffsystems  $\text{CaO}-\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  verstanden werden könne.

Die Bearbeitung dieses Systems ist von drei Seiten erfolgt: Zuerst von SCHENCK, FRANZ und WILLEKE (58), welche die Reduktionsgleichgewichte von Calciumferriten untersuchten, dann durch KANZ, SCHEIL und SCHULZ (34), die durch Gefügeuntersuchungen die Schlacken-

<sup>1)</sup> Ref. ist Frl. Dr. BLUTH für die Einsichtnahme in das noch nicht veröffentlichte Manuskript zu bestem Dank verpflichtet.

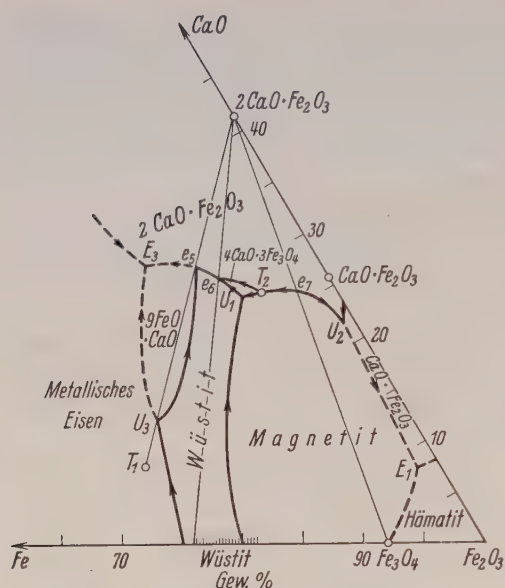


Abb. 36. System  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}$  (nach MARTIN u. VOGEL). Punkt  $T_1$ : Verbindung  $9\text{FeO}\cdot\text{CaO}$ .

Punkt  $T_1$ : Verbindung  $4\text{CaO}\cdot 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

einschlüsse im metallischen Eisen festzustellen suchten, und schließlich durch MARTIN und VOGEL (59), die eine vollständige thermische Analyse und Gefügeuntersuchung durchführten. In wesentlichen Punkten stimmen die Ergebnisse überein, in anderen weichen sie voneinander ab. Wir werden uns vorzugsweise an die systematische Untersuchung von MARTIN und VOGEL halten.

Abb. 36 zeigt das Schmelzdiagramm, Abb. 37 die Phasenbeziehungen im festen Zustand, denen wir uns zunächst zuwenden.

Tabelle 23 (zu Abb. 36). System  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Fe}$

Punkt	% CaO	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% Fe	Gleichgewicht	Temperatur °C
$e_5$	26,9	62,8	10,3	$9\text{FeO}\cdot\text{CaO} + 2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Schmelze } e_5$	1110
$e_6$	25,8	65,3	8,9	$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Wüstit} \rightleftharpoons \text{Schmelze } e_6$	1120
$e_7$	24,5	72,0	3,5	$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Magnetit} \rightleftharpoons \text{Schmelze } e_7$	1240
$T_2$	24,4	69,5	6,1	$4\text{CaO}\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Magnetit} \rightleftharpoons \text{Schmelze } T_2$	1200
$U_1$	24,0	68,0	8,0	$4\text{CaO}\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Wüstit} \rightleftharpoons \text{Magnetit} + \text{Schmelze } U_1$	1150
$U_2$	21,3	77,7	1,0	$\text{Magnetit} + \text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Schmelze } U_2$	1178
$U_3$	11,9	67,4	20,7	$9\text{FeO}\cdot\text{CaO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Wüstit} + \text{Schmelze } U_3$	1310

Das auffälligste Merkmal ist zweifellos die Koexistenz von Dicalciumferrit  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit metallischem Eisen, welche übereinstimmend in allen drei Untersuchungen beschrieben wird. Daraus folgt die Unmöglichkeit der Koexistenz von  $\text{CaO}$  und  $\text{FeO}$ , z. B. muß sich ein Gemisch der Zusammensetzung  $2\text{CaO} + 3\text{FeO}$  zersetzen nach:



Nur in ganz oxydulreiche Mischungen soll  $\text{CaO}$  ohne Ferritbildung eingehten können. MARTIN und VOGEL beschreiben die Verbindung

$9\text{FeO} \cdot \text{CaO}$  ( $T_1$  in Abb. 36) — die im Rahmen des Systems  $\text{CaO}—\text{Fe}—\text{Fe}_2\text{O}_3$  als ternär zu bezeichnen ist —, die ihrerseits mit Wüstit im Gleichgewicht steht. Diese Verbindung schmilzt inkongruent bei  $1310^\circ$  zu einer an Dicalciumferrit reicheren Schmelze unter Abscheidung von Wüstit und metallischem Eisen. Ihre Zusammensetzung wurde aus der Länge der eutektischen Haltezeiten im Schnitt  $9\text{FeO} \cdot \text{CaO}—2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  erschlossen.

Eine weitere ternäre Verbindung hat die Zusammensetzung  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $T_2$  in Abb. 36). Sie steht im Gleichgewicht mit je zweien der Phasen Dicalciumferrit, Magnetit und Wüstit. Die ternäre Verbindung  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_3\text{O}_4$  besitzt nur ein sehr kleines Ausscheidungsgebiet. Ein eigentümlicher Grenzfall liegt insofern vor, als das ternäre Eutektikum  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_3\text{O}_4—2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3—\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $T_2$  in Abb. 36) mit der Zusammensetzung der Verbindung zusammenfällt.

Die Koexistenz von Fe mit  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  konnte in der Arbeit von MARTIN und VOGEL nur indirekt bestimmt werden. Gerade in bezug auf die Gleichgewichte mit metallischem Eisen wird die Arbeit ergänzt durch die Untersuchung von KANZ, SCHEIL und SCHULZ. Durch mikroskopische Analyse stellten diese Autoren fest, daß als Schlackeneinschlüsse im metallischen Eisen außer Kalk und Wüstit nur Dicalciumferrit auftreten kann. Eine Phase, die der Verbindung  $9\text{FeO} \cdot \text{CaO}$  von MARTIN und VOGEL entspricht, haben sie nicht gefunden.

Als SCHENCK und seine Mitarbeiter ihre Untersuchungen über den reduktiven Abbau der Calciumferrite anstellten, waren die Phasenbeziehungen des ternären Systems  $\text{CaO}—\text{Fe}—\text{Fe}_2\text{O}_3$  noch nicht bekannt. Es soll nun noch gezeigt werden, wie sich ihre Ergebnisse in das Phasendiagramm (Abb. 37) einordnen lassen. In der Abb. 38 sind die Abbaukurven angegeben. Die Lage der Schnitte und der auftretenden Stufen sind in Abb. 37 eingezeichnet.

Wir betrachten zunächst den Verlauf der Reduktion einer kalkreichen Mischung (Abb. 38 a). Der Gehalt an  $\text{CO}_2$  sinkt sofort auf  $22\%$ , einen Wert, der unter dem Wert für das Reduktionsgleichgewicht Wüstit-Metall liegt. Da demnach Dicalciumferrit schwerer

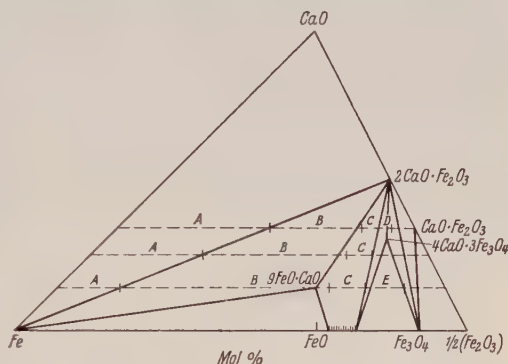


Abb. 37) Phasengleichgewichte des Systems  $\text{CaO}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{Fe}$ . Die gestrichelten Linien geben die Reduktionswege und Abbaustufen der Reduktionsisothermen b, c, d in Abb. 38 an.

zu reduzieren ist als Wüstit, kann es nur mit metallischem Eisen im Gleichgewicht stehen. Sehr schön ist das aus den Abbaukurven kalkärmerer Mischungen (Abb. 38 b—d) zu sehen, die sämtlich auf der Konjugationslinie  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}$  eine Stufe haben.

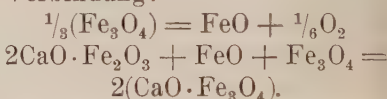
Als zweites Beispiel nehmen wir die Reduktion des Monocalciumferrits (Abb. 38 b). Der Reduktionsverlauf ist sehr verwickelt. Er läßt sich leichter übersehen, wenn man sich zunächst folgende Spaltung vorgenommen denkt:



Zunächst wird der „freie“ Anteil an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stufenweise bis zum metallischen Eisen reduziert, dann erst erfolgt die Reduktion des zu  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  gebundenen Anteils.

Die Stufen sind aber nicht genau dieselben, wie wenn das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  frei wäre, weil sich zwischendurch die Bildung der ternären Phase  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_3\text{O}_4$  (nach SCHENCK:  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) einschleibt.

Als erstes Reduktionsprodukt entsteht  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Vor der weiteren Reduktion zu Wüstit erfolgt die Bildung der ternären Verbindung:



Bei der weiteren Reduktion wird diese Verbindung wieder zerlegt und es entsteht Dicalciumferrit und Wüstit.

Des weiteren wird das Gebiet der Wüstitphase durchlaufen, die offenbar durch die Aufnahme von Calciumferrit in irgendeiner Form den Charakter einer ternären Lösungsphase erhält (SCHENCK, FRANZ und WILLEKE (58). Diese Lösungsphase muß der Verbindung  $9\text{FeO} \cdot \text{CaO}$  von VOGEL und MARTIN entsprechen.

Die vorletzte Stufe der Reduktion ist dann die Reduktion dieser Phase zu Metall. Es sei besonders hervorgehoben, daß die Zusammensetzung der Gasphase über dem Reduktionsgleichgewicht ternäre Phase-Metall (Stufe B, Abb. 37 u. 38) mit der über dem Gleichgewicht Wüstit-Metall identisch ist. Als letzte Stufe findet schließlich die Reduktion des Dicalciumferrits statt (Stufe A).

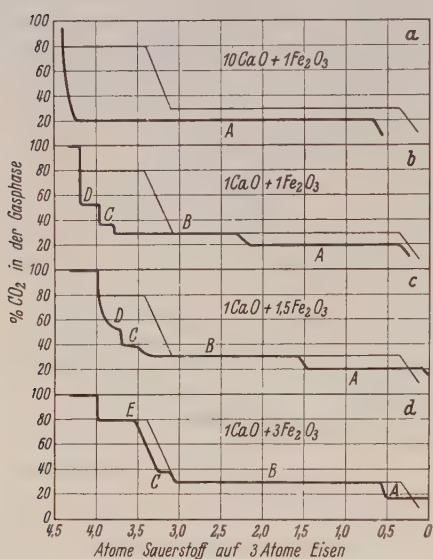


Abb. 38. Reduktionsisothermen von  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Mischungen bei  $900^\circ$  (nach SCHENCK, FRANZ u. WILLEKE). Die Reduktionsisotherme des freien  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist zum Vergleich dünn eingezeichnet.



Die Tatsache, daß zu Dicalciumferrit gebundenes Eisenoxyd sehr schwer und nur zu metallischem Eisen reduziert werden kann, ist von großer Bedeutung für die Rolle des Eisenoxys im Portland- und Tonerdezement. Es ist zu erwarten, daß die Verbindung  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  noch schwerer reduzierbar ist als  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , so daß im Portlandzement stets mit vollständig oxydiertem Eisenoxyd zu rechnen ist (vgl. hierzu KÜHL und RASCH (65)). Im Tonerdezement kommt es darauf an, welcher Anteil als  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  gebunden sein kann. Dieser wird nicht reduziert, während das eisenoxydreichere Ferrit bei reduzierendem Brand unter Bildung von Magnetit zerfällt.

Neuerdings ist in einer Reihe von Arbeiten das Problem der Dissoziation des Eisenoxys in homogenen Schmelzflüssen behandelt worden, worauf hier nur hingewiesen werden kann. Neben den Untersuchungen von SITZ (39) und SALMANG und KALTENBACH (60) ist vor allem die Arbeit von KRINGS und SCHACKMANN (61) zu nennen, in welcher die Sauerstofftensionen von reinen  $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schmelzen und von solchen mit Zusatz von  $\text{CaO}$  oder  $\text{SiO}_2$  gemessen werden. Durch  $\text{CaO}$  wird die Bildung der Ferristufe, durch  $\text{SiO}_2$  die der Ferrostufe begünstigt, ein Ergebnis, zu dem auch die anderen genannten Arbeiten gekommen sind, wenn im einzelnen auch große Abweichungen bestehen.

Die Erforschung der Sauerstoff-Dissoziationsgleichgewichte im Schmelzfluß kann wichtige Aufschlüsse über die Natur der geschmolzenen Schlacken bringen. KIELLAND (62) hat auf die Werte von KRINGS und SCHACKMANN die Theorie der konzentrierten Lösungen angewandt und berechnet, daß sich das Gleichgewicht der reinen Eisenoxydschmelzen gut unter der Annahme wiedergeben läßt, daß die Schmelze eine sog. „regelmäßige Mischung“ von  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  darstellt.

### Literaturverzeichnis

BOEKE-EITEL = Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie von H. E. BOEKE, 2. Aufl. von W. EITEL, 1923.

GMELIN = GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl.

1. CHAUDRON, G., Ann. Chim. 1921 [9], Bd. 16, S. 239, 267; GMELIN 1929, Bd. 59 B, S. 12.
2. GRONINGEN, P. VAN, Dissert. DEFT 1921; GMELIN 1929, Bd. 59 B, S. 12.
3. ROTH, W. A. u. WIENERT, F., Arch. Eisenhüttenw. 1933/34, Bd. 7, S. 455.
4. SCHENCK, R. u. DINGMANN, TH., Zeitschr. anorg. allg. Chem. 1927, Bd. 166, S. 113; GMELIN 1929, Bd. 59 B, S. 13.
5. VOGEL, R. u. MARTIN, E., Arch. Eisenhüttenw. 1932/33, Bd. 6, S. 109.
6. PFEIL, L. B., Journ. Iron Steel Inst. 1931, Bd. 73, S. 237.

7. SCHENCK, H. u. HENGLER, E., Arch. Eisenhüttenw. 1931/32, Bd. 5, S. 209.
8. JETTE, E. R. u. FOOTE, F., Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr., Iron Steel Div. 1933, S. 105.
9. — u. —, Journ. Chem. Phys. 1933, Bd. 1, S. 29.
10. CHAUDRON, G. u. FORESTIER, H., Compt. rend. 1924, Bd. 178, S. 2173; GMELIN 1929, Bd. 59 B, S. 34.
11. SOSMAN, R. B. u. HOSTETTER, J. C., Journ. Amer. Chem. Soc. 1916, Bd. 38, S. 807, 1188; BOEKE-EITEL, S. 204; GMELIN 1929, Bd. 59 B, S. 16.
12. RUER, R. u. NAKAMOTO, M., Rec. trav. chim. 1923, Bd. 42, S. 675; GMELIN 1929, Bd. 59 B, S. 16.
13. GREIG, J. W., POSNJAK, E., MERWIN, H. E. u. SOSMAN, R. B., Amer. Journ. Sci. 1935 [5], Bd. 30, S. 239.
14. ROBERTS, H. S. u. MERWIN, H. E., Amer. Journ. Sci. 1931 [5], Bd. 21, S. 149; GMELIN, Bd. 59 B, S. 1058.
15. Literatur über  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: GMELIN 1929, Bd. 59 B, S. 68—84.
16. HÄGG, G., Zeitschr. Phys. Chem. 1935, Bd. 29 B, S. 95.
17. VERWEY, E. J. W., Zeitschr. Krist. 1935, Bd. 91, S. 65.
18. KORDES, E., Zeitschr. Krist. 1935, Bd. 91, S. 193.
19. BOWEN, N. L. u. SCHAIRER, J. F., Amer. Journ. Sci. 1932 [5], Bd. 24, S. 177.
20. GREIG, J. W., Amer. Journ. Sci. 1927 [5], Bd. 13, S. 1, 133; GMELIN 1931, Bd. 59 B, S. 761.
21. —, Amer. Journ. Sci. 1927 [5], Bd. 14, S. 473; GMELIN 1931, Bd. 59 B, S. 762.
22. HERTY jr., C. H. u. FITTERER, G. R., Ind. engin. Chem. 1929, Bd. 21, S. 51; GMELIN 1931, Bd. 59 B, S. 762.
23. RAMDOHR, P., Centralbl. f. Min. 1923, S. 289.
24. WARREN, B. E., Zeitschr. Krist. 1929, Bd. 72, S. 42.
25. BOWEN, N. L. u. SCHAIRER, J. F., Amer. Journ. Sci. 1935 [5], Bd. 29, S. 151.
26. ALLEN, E. T., WRIGHT, F. E. u. CLEMENT, J. K., Amer. Journ. Sci. 1906 [4], Bd. 22, S. 385; BOEKE-EITEL, S. 187.
27. BOWEN, N. L., SCHAIRER, J. F. u. POSNJAK, E., Amer. Journ. Sci. 1933 [5], Bd. 25, S. 273.
28. —, — u. —, Amer. Journ. Sci. 1933 [5], Bd. 26, S. 193.
29. ALLEN, E. T., WHITE, W. P. u. WRIGHT, F. E., Amer. Journ. Sci. 1906 [4], Bd. 21, S. 94; BOEKE-EITEL, S. 193.
30. FERGUSON, J. B. u. MERWIN, H. E., Amer. Journ. Sci. 1919 [4], Bd. 48, S. 165; BOEKE-EITEL, S. 191.
31. VOOS, E., Veröffentl. a. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Silikatforschg. 1935, Bd. 7, S. 65; Zeitschr. anorg. allg. Chem. 1935, Bd. 222, S. 201.
32. SCHALLER, W. T., Der Amer. Mineral. Gesellsch. vorgelegte Abhandlung, Weihn. 1932 (zitiert in (28)).
33. WENTRUP, H., Arch. Eisenhüttenw. 1935/36, Bd. 9, S. 57. Dasselbst ausführliche Literaturzusammenstellung.
34. KANZ, F., SCHEIL, E. u. SCHULZ, H. E., Arch. Eisenhüttenw. 1934/35, Bd. 8, S. 67.
35. HEDVALL, J. A. u. SJÖMAN, P., Zeitschr. Elektrochem. 1931, Bd. 37, S. 130; GMELIN 1931, Bd. 59 B, S. 765.
36. BUNTING, E. N., U. S. Bur. Stand., Journ. Research 1930, Bd. 5, S. 325.
37. BOWEN, N. L., SCHAIRER, J. F. u. WILLEMS, H. W. V., Amer. Journ. Sci. 1930 [5], Bd. 20, S. 405; GMELIN 1932, Bd. 59 B, S. 908.
38. SOSMAN, R. B. u. MERWIN, H. E., Journ. Wash. Acad. Sci. 1916, Bd. 6, S. 532; BOEKE-EITEL, S. 206; GMELIN 1932, Bd. 59 B, S. 1070.
39. SITZ, G., Metall und Erz 1932, Bd. 29, S. 209, 245, 269, 298, 318, 339.
40. HANSEN, W. C. u. BOGUE, R. H., Journ. Amer. Chem. Soc. 1926, Bd. 48, S. 1261; GMELIN 1932, Bd. 59 B, S. 1087.

41. KLÄRDING, J., Arch. Eisenhüttenw. 1934/35, Bd. 8, S. 325.
42. GMELIN 1932, Bd. 59B, S. 1087.
43. HANSEN, W. C., BROWNMILLER, L. T. u. BOGUE, R. H., Journ. Amer. Chem. Soc. 1928, Bd. 50, S. 396; GMELIN 1932, Bd. 59B, S. 1115.
44. SHEPHERD, E. S. u. RANKIN, G. A., Amer. Journ. Sci. 1909 [4], Bd. 28, S. 293; BOEKE-EITEL, S. 200.
45. BÜSSEM, W., Vortrag auf der Tagung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Silikatforschung am 28. 10. 1935, erscheint in Zement 1936, Bd. 25.
46. SCHWIETE, H. E. u. ZUR STRASSEN, H., Zement 1934, Bd. 23, S. 511.
47. HANSEN, W. C. u. BROWNMILLER, L. T., Amer. Journ. Sci. 1928 [5], Bd. 15, S. 225; GMELIN 1932, Bd. 59B, S. 1116. Die Angaben dieser Arbeit über die Verbindung  $4\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  sind von den Autoren widerrufen (vgl. 46, 48).
48. BOGUE, R. H., Ind. engin. Chem., Anal. Ed. 1929, Bd. 1, S. 192.
49. RANKIN, G. A. u. WRIGHT, F. E., Zeitschr. anorg. allg. Chem. 1915, Bd. 92, S. 213; BOEKE-EITEL, S. 218.
50. LEA, F. M. u. PARKER, T. W., Philos. Trans. Roy. Soc. London 1934, Bd. 234A, S. 1; Building Research, Technical Paper 1935, No. 16.
51. CARLSON, E. T., U. S. Bur. Stand., Journ. Research 1931, Bd. 7, S. 893.
52. SCHENCK, R., FRANZ, H. u. LAYMANN, A., Zeitschr. anorg. allg. Chem. 1932, Bd. 206, S. 129.
53. KLÄRDING, J., Arch. Eisenhüttenw. 1935/36, Bd. 9, S. 127.
54. KLEFFNER, J. u. KOHLMAYER, E. J., Metall und Erz 1932, Bd. 29, S. 189.
55. RAMDOHR, P., N. Jahrb. Min. 1926, Beil.-Bd. 54, Abt. A, S. 320.
56. BARTH, T. F. W. u. POSNJAK, E., Zeitschr. Krist. 1932, Bd. 82, S. 325.
57. ANDERSEN, O., Journ. Amer. Ceram. Soc. 1934, Bd. 17, S. 221.
58. SCHENCK, R., FRANZ, H. u. WILLEKE, H., Zeitschr. anorg. allg. Chem. 1929, Bd. 184, S. 1.
59. MARTIN, E. u. VOGEL, R., Arch. Eisenhüttenw. 1934/35, Bd. 8, S. 249.
60. SALMANG, H. u. KALTENBACH, W., Arch. Eisenhüttenw. 1934/35, Bd. 8, S. 9.
61. KRINGS, W. u. SCHACKMANN, H., Zeitschr. Elektrochem. 1935, Bd. 41, S. 479.
62. KIELLAND, J., Zeitschr. Elektrochem. 1935, Bd. 41, S. 834.
63. BOWEN, N. L., Amer. Journ. Sci. 1935 [5], Bd. 30, S. 481.
64. BÉNARD, J. u. CHAUDRON, G., Compt. rend. 1936, Bd. 202, S. 1336.
65. KÜHL, H. u. RASCH, R., Zement 1931, Bd. 20, Nr. 36 u. 37.

# Allgemeine Mineralogie und Kristallographie

(Mitteilung Nr. 111 aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut  
der Universität Bonn)

## Absorptionen und Farben in Alkalihalogenidkristallen

Von

**Hermann Lorenz,**

Bonn

Mit 5 Abbildungen im Text

### Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung . . . . .	290
Kristallzüchtung und optische Untersuchungsverfahren . . . . .	291
Die reinen Kristalle . . . . .	294
Kristalle mit fremden Kationen (Alkalihalogenidphosphore) . . . . .	297
Kristalle mit fremden Anionen . . . . .	300
Die Absorptionszentren in reinen Kristallen . . . . .	301
Additive und subtraktive Verfärbung („F-Zentren“). — Kolloidbildung. Das blaue Steinsalz. — Elektroneneinwanderung. — Diffusion von Alkali- metall ins Kristallgitter („U-Zentren“). — Elektronenentfernung (Halogen- überschuß).	
Kristalle mit Zusätzen und Einwanderung von Elektronen . . . . .	314
Einwanderung fremder Ionen . . . . .	316
Schlußbemerkungen . . . . .	318
Literaturverzeichnis . . . . .	319

### Einleitung

Seit etwa einem Jahrzehnt sind die Alkalihalogenidkristalle besonderer Gegenstand mannigfacher physikalischer Untersuchungen. Ihr regulärer, kubischer Aufbau aus Ionen vereinfacht die Versuchsbedingungen, die Synthese praktisch vollkommen reiner, wasserklarer



Einkristalle ermöglicht die Sammlung von Erkenntnissen, die sicher gegründet sind und sich jederzeit nachprüfen lassen. Es sind u. a. in planmäßiger Entwicklung große Versuchsreihen gemacht worden, um gitterfremde und gitterstörende Bausteine in die Kristalle einzubauen und aus der durch sie bedingten Lichtabsorption Rückschlüsse auf die natürlichen Kristalle zu ziehen. Dieses Verfahren hat sich besonders bei den Vorgängen im Kristallinnern bewährt, die dabei zu einer Lichtabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums, d. h. zu einer Verfärbung führen. Im folgenden wird über die Ergebnisse, die für die Mineralphysik von Bedeutung sind oder es noch werden können, und dabei über die derzeitigen Anschauungen von Beobachtungen und Erscheinungen an natürlichen Kristallen vom physikalischen Standpunkt aus berichtet. Eine vollständige Behandlung des Schrifttums, das hierher gehört, wird nicht erstrebt; die am Schlusse dieses Aufsatzes gesammelten Veröffentlichungen ermöglichen leicht ein tieferes Eindringen in die eine oder in die andere Einzelheit.

### Kristallzüchtung und optische Untersuchungsverfahren

Wir beginnen mit der Beschreibung eines Verfahrens, das der Züchtung von Einkristallen aus dem Schmelzfluß dient und das für alle Alkalihalogenide brauchbar ist. Eine Anordnung, die sich bewährt hat, hat S. KYROPoulos (1) entwickelt. Bei ihr ist Bedacht darauf genommen, optisch schon möglichst vollkommene Kristalle zu ziehen. In einem elektrischen Ofen wird auf feuerfestem Stoff ein Platintiegel normaler Größe mit dem Schmelzgut aufgestellt. Die Ofentemperatur wird so weit gesteigert, daß sie in der Höhe der Schmelzoberfläche rund  $150^{\circ}$  über der Schmelztemperatur beträgt. Dann wird ein mikrometrisch beweglicher Kühler etwa 7 mm tief in die Schmelze gesenkt. Er besteht aus einem 160 mm langen, 0,3 mm wandstarken, unten rund geschlossenen Platinrohr von 7 mm Durchmesser, in das ein Kupferrohr bis nahe ans Ende gesteckt ist. In dieses Kupferrohr wird Kühlluft ein- und durch den Raum zwischen beiden Rohren wieder herausgeblasen. Kurze Zeit nach dem Eintauchen des Kühlers bildet sich um ihn eine Halbkugel festen Salzes, deren Durchmesser man etwa auf den vierfachen Kühlerdurchmesser wachsen läßt. Da die Kappe viele Keime und darum viele Wachstumsrichtungen enthält, so zieht man dann den Kühler vorsichtig aus der Schmelze, bis die Berührungsfläche mit der Schmelze etwa bis auf den Durchmesser des Kühlrohres verringert ist. Nun ist zu erwarten, daß sich eine neue Halbkugel ansetzt, die nur noch aus wenigen Einkristallen besteht. Durch nochmaliges Hochziehen wird sich vielleicht dann schon ein einziger Einkristall gewinnen lassen, dessen optische Qualität von einer gleichmäßigen, langsamen Kühlung wesentlich abhängt.

Die Herstellung der Einkristalle ist seitdem vervollkommen worden. Heute erfolgt sie unter Benutzung eines möglichst linearen Temperaturgefälles. Wie man im einzelnen vorgeht, darüber berichtet K. KORTH (2). Abb. 1 zeigt die Kühlvorrichtung. Man stellt nach S. KYROPOULOS einen Einkristall her — man erlangt dabei Kristalle von der Größe der kleinen, runden Pillenschachteln — und dreht aus ihm ein kleines Stück, das man an den Kühler befestigt. Das Stück besitzt 2—3 cm Durchmesser, seine Grundfläche ist eine Würfelspaltfläche. Diesen Kristall taucht man wenige Millimeter tief in die Schmelze und kühlt ihn mittels strömenden Wassers. Dadurch ent-

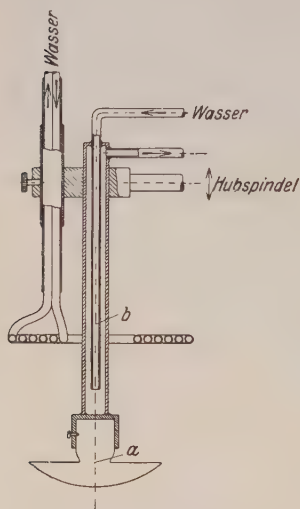


Abb. 1. Kühlanordnung zur Herstellung von Schmelzflußkristallen. (Nach K. KORTH (2, Fig. 1).)

a = gedrehter Einkristall;  
b = Kühlrohr.

steht im Laufe von 3—4 Stunden unten am Kristall eine flache, kalottenförmige Kristallscheibe von etwa 8 cm Durchmesser und 2 cm Dicke. Nach Abschluß dieses Vorganges wird bis eben über die Kristallscheibe ein flacher, aus einer Rohrschnecke gebildeter Kühler heruntergelassen. Er wird ebenfalls von Wasser durchströmt. Daraufhin wird die Kristallplatte mitsamt den beiden Kühlern im Laufe von etwa 10 Stunden in kleinen Schritten oder stetig nach oben gezogen. Wenn das geschehen ist, verfährt man nach folgender Anweisung: Der noch heiße Kristall wird mit einer mit Asbest bewickelten Zange gefaßt und vom Ansatzstück abgebrochen. Man legt auf den Tiegeldeckel eine Asbestscheibe und darauf den Kristall. Dann läßt man den Ofen in etwa 24 Stunden abkühlen. Der Durchmesser des auf diese Art gezüchteten Einkristalls ist allein bedingt durch die Ausmaße des Tiegels und des Ofens, seine

Länge nur durch die Abnahme der Kühlwirkung in vertikaler Richtung. Es gelingt, Kristalle von Faustgröße (Durchmesser: 12—14 cm, Länge: 12 cm) herzustellen und daraus Prismen und Linsen der üblichen Größe anzufertigen. Allerdings ist es sehr schwer, solche Kristalle mechanisch spannungsfrei zu bekommen, wenn auch ein vielstündiges Tempern derartige Störungen ziemlich beseitigt. Die langen Zeiträume, die die Natur für das Werden ihrer schönen Kristalle aufwenden können, sind eben nicht durch die abgekürzten, künstlichen Verfahren zu ersetzen; die Verunreinigungen der natürlichen Kristalle mögen dafür als Nachteil gelten.

Für optische Untersuchungen werden nun aus den beschriebenen Blöcken Platten und Klötze abgespalten. Absorptionen werden für

jede Wellenlänge durch die Absorptionskonstante  $K_\lambda$  angegeben, wobei vorausgesetzt ist, daß sie unabhängig von der Schichtdicke des Kristalls ist. Es sei  $I_0$  die auf eine Schicht der Dicke  $d$  auffallende,  $I$  die durch sie durchtretende Lichtmenge. Dann gilt  $I = I_0 e^{-K_\lambda d}$ .  $1/K_\lambda$  hat eine anschauliche physikalische Bedeutung: Wird  $d$  in mm gemessen, dann gibt  $1/K_\lambda$  diejenige Schichtdicke in mm an, die die auffallende Lichtmenge auf 1 e oder auf rund 37% schwächt;  $K_\lambda$  hat also die Dimension  $\text{mm}^{-1}$ .

Um Absorptionen auszumessen, bedient man sich am besten eines Monochromators mit doppelter spektraler Zerlegung<sup>1)</sup> und lichtelektrischer Photometrie. Abb. 2 zeigt im Schema eine solche Anordnung.

Um Reflexionsverluste u. ä. an den Kristallflächen auszuschalten, vergleicht man zwei gleich dicke Kristalle miteinander, indem der eine unbekannte gegen den anderen bekannten gemessen wird, oder man wählt zwei verschiedene Schichtdicken des unbekannten Kristalls. Der Meßbereich (vgl. 3) beginnt an der Grenze der Luftdurchlässigkeit ( $186 \text{ m}\mu$ ) und erstreckt sich bis ins Ultrarot bei etwa  $4 \mu$ . Als Lichtquellen dienen im Ultravioletten Al-, Cd-, Zn-, Mg-Funkenstrecken und die Quecksilber-

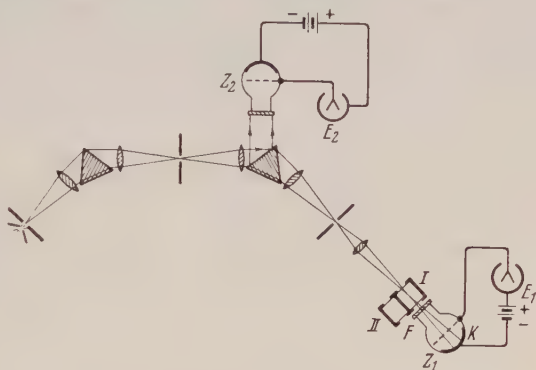


Abb. 2. Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung und lichtelektrischer Photometrie im Schema. (Nach R. W. POHL (3, Fig. 1).) I, II = Kristalle;  $Z_1$ ,  $E_1$  = Photometer zum Messen der durchtretenden Lichtmenge;  $Z_2$ ,  $E_2$  = Photometer zum Ausschalten der Schwankungen der Lichtquelle. Die an der Prismenfläche reflektierte Lichtmenge wird als Maß für die auf die Kristalle auffallende benutzt;  $Z_1$ ,  $Z_2$  = Alkaliphotozellen; F = Flußspatfenster; K = lichtempfindliche Alkalisicht;  $E_1$ ,  $E_2$  = empfindliche Elektrometer.

lampe, im Sichtbaren neben dieser die Wolframdrahtlampe, im Ultraroten der Nernstbrenner. Die Lichtstärke des Monochromators (1:3) ist für jedes Spektralgebiet genügend groß, die Optik besteht je nach dem Bereich aus Steinsalz, Quarz und Flintglas. Zur Messung der Lichtmengen werden besondere Natrium- und Kaliumphotozellen benutzt, im Ultrarot und auch für absolute Bestimmungen eine eigens dafür gebaute Thermosäule. Um den Meßbereich des Doppelmonochromators bis in das SCHUMANN-Gebiet des Spektrums, d. h. bis etwa  $150 \text{ m}\mu$  auszudehnen, haben R. HILSCH und R. W. POHL (4) den Doppel-

<sup>1)</sup> LEHMANN, H., *Ann. d. Phys.* 1901, IV, Bd. 5, S. 638; RUDEBT, G., ebenda 1910, IV, Bd. 31, S. 574—576.

monochromator ins Hochvakuum gesetzt; die ganze Optik besteht aus Flußspat. Was die Spektrometer für das fernere Ultrarot angeht, so sei auf die entsprechenden Arbeiten (s. z. B. 2, 13, 14, 16, 19, 20, 39, 46) verwiesen.

### Die reinen Kristalle

Die reinen Alkalihalogenidkristalle zeigen ein sehr einfaches Absorptionsspektrum. Sie sind vom langwelligen Ultrarot bis zu einer bestimmten ultravioletten Absorptionsgrenze durchlässig, wenn man 1 mm dicke Platten untersucht; unterhalb der Grenze sind sie völlig undurchlässig. R. HILSCH (5, 6) gibt dazu folgende Übersicht:

Ultraviolette Durchlässigkeitsgrenze einiger Alkalihalogenide für  $K_z = 1 \text{ mm}^{-1}$   
(Lichtschwächung auf 1/e oder auf rund 37%)

LiF	108 $\text{m}\mu$	NaBr	206 $\text{m}\mu$
NaF	132 "	KBr	202 "
		RbBr	215 "
NaCl	170 "	NaJ	248 "
KCl	175 "	KJ	235 "
RbCl	184 "	RbJ	240 "

Unterhalb dieser Grenzen beginnt die Eigenabsorption, die so hoch wie bei den Metallen ist. Da die Absorptionskonstanten Werte von  $100000 \text{ mm}^{-1}$  erreichen, so lassen sich nur Schichten untersuchen, die größenordnungsmäßig  $10^{-5} \text{ mm}$  dick und dafür auf Kieselglas-(„Quarz“-) oder Flußspatplatten im Hochvakuum aufgedampft sind; die Schichten sind dann noch kristallin (vgl. G. BAUER (7)). Als Abb. 3 (s. R. HILSCH und R. W. POHL (4)) sind die Spektren der Eigenabsorption der Alkalihalogenide wiedergegeben, die bisher bekannt sind. Sie sind bemerkenswert scharf — die Banden der Chloride liegen praktisch an der gleichen Stelle, ebenso die der Bromide und entsprechend die der Jodide — und liefern die sog. Dispersionsfrequenzen, die für den spektralen Anstieg des Brechungsindex verantwortlich sind. Die Absorptionskonstanten sind in willkürlichen Einheiten angegeben: sie sind gewonnen durch Vergleich der dünnen Schicht mit einem unbestäubten Stück auf den erwähnten Platten. Ein umständliches Verfahren, das G. BAUER (7) ausgearbeitet hat, ermöglicht erst die Berechnung der absoluten Absorptionskonstanten. Dies gelingt durch eine genaue Bestimmung der Dicke der Kristallschichten, eine eingehende Untersuchung ihrer Struktur und eine strenge Erörterung des Absorptionsvorganges auf elektromagnetischer Grundlage. G. BAUER hat die Absolutwerte der Absorption für Kristalle von NaBr, KBr und KJ, A. KUBLITZKY (8) für die von RbBr und RbJ bestimmt.

R. HILSCH und R. W. POHL (9) haben versucht, die längstwelligen Maxima — in der Gegend um  $200 \text{ m}\mu$  — dieser ultravioletten Absorptionsspektren, die auch als Elektronenaffinitätsspektren bezeichnet



werden, zu deuten. Durch die Absorption eines Lichtquants, z. B. in der Bande bei  $187,5 \text{ m}\mu$  für KBr, wird der Übergang eines Elektrons vom Halogenion zum Alkaliion bewirkt. Dafür spricht eine empirische bis auf wenige Prozent für alle Alkalihalogenide bestätigte Energiegleichung:

$$h\nu = (\text{Elektronenaffinität } E \text{ des Anions}) - (\text{Ionisierungsarbeit } I \text{ des Kations}) + (\text{Coulomb-Anteil } \Phi \text{ der Gitterenergie}).$$

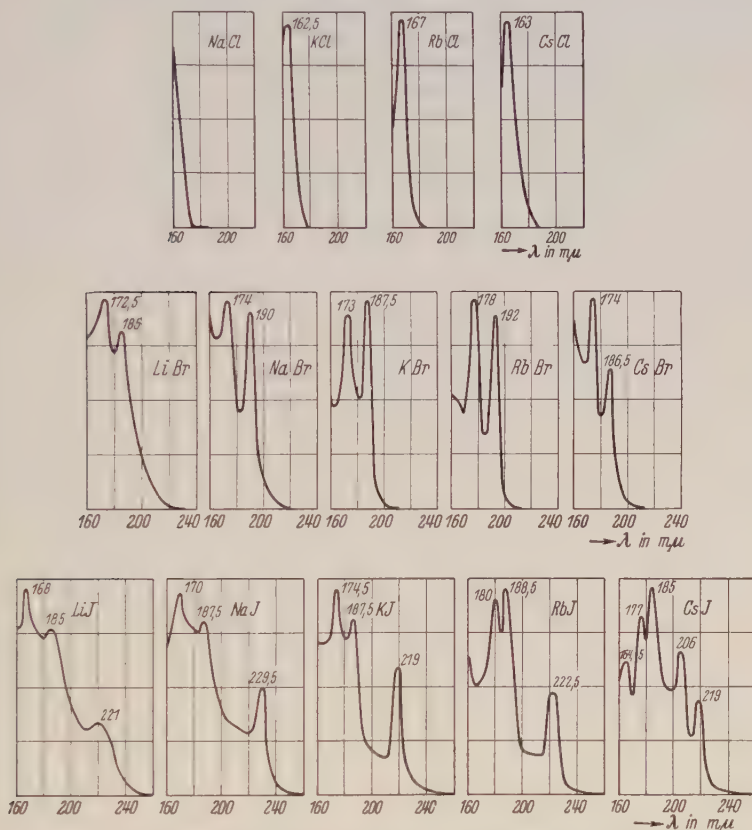


Abb. 3. Ultraviolette Eigenabsorptionsbanden der Alkalihalogenide. Ordinaten sind Absorptionskonstanten in willkürlichen Einheiten. (Nach R. HILSCH u. R. W. POHL (4, Fig. 2).)

Sie besagt — anders ausgedrückt —, daß für den Vorgang die Elektronenaffinität des negativen Ions überwunden und Arbeit gegen die Anziehungskräfte des Gitters geleistet werden muß, wobei die Ionisierungsarbeit des positiven Ions gewonnen wird. Weiterhin kann man die zweite Bande der Bromide und Jodide dem Vorhandensein einer zweiten Elektronenaffinität zuschreiben; eine vielleicht vor-

handene zweite Bande bei den Chloriden läßt sich vorläufig optisch nicht auffinden, da dafür die experimentellen Schwierigkeiten zu groß sind. Der Prozeß entspricht jedenfalls der gegenseitigen Neutralisation der Ionen. Die Beobachtungen zeigen keine merkliche Ladungsverschiebungen bei der Absorption, was in Übereinstimmung mit der genannten Vorstellung steht. Vom Standpunkt der Theorie (s. 10) aus weist M. BORN (11) darauf hin, daß die Annahme einer Neutralisation von im Innern des ungestörten Gitters liegenden Nachbarionen bei diesem Vorgang zu quantitativen Widersprüchen mit gesicherten Ergebnissen der Theorie der Kristalle führt. Nach einer anderen Meinung kann aber die gegenseitige Neutralisation nicht nur an Lockerstellen, welche Anschauung M. BORN vertritt, sondern tatsächlich auch im ungestörten Gitter auftreten. In einem wirklich störungsfreien Kristallgebiet tritt jedoch anschließend immer der rückläufige Vorgang ein, wie die Beobachtung zeigt. Die Stabilisierung eines photochemischen Reaktionsproduktes setzt stets irgendwelche Abweichungen vom normalen Gitter voraus. Darauf kommen wir bei der Besprechung der Bildung der Farbzentren zurück.

Außer am Ende des Ultraviolett besitzen die Alkalihalogenidkristalle auch Eigenschwingungen (Reststrahlen) im fernerem Ultrarot zwischen 40 und 140  $\mu$ . Beim NaCl und KCl sind die Haupteigenschwingungen schon lange bekannt (12). Ihre genaue Lage haben M. CZERNY (13) und dann R. BOWLING BARNES und M. CZERNY (14) dadurch ausmessen können, daß sie die Salze in 1  $\mu$  Dicke auf Celluloidmembranen von 0,1  $\mu$  aufgedampft haben. Sie bestimmen die Lage der Maxima der Hauptbanden zu  $61,1 \pm 0,3 \mu$  bei NaCl und zu  $70,7 \pm 0,3 \mu$  bei KCl und finden dazu je 2 Nebenmaxima: 40,5  $\mu$  und 51  $\mu$  bei NaCl und 47  $\mu$  und 60  $\mu$  bei KCl, herrührend von kleinen Eigenschwingungen, die nach M. BORN und A. BLACKMAN (15) durch die Anharmonizität der Bindungskräfte bedingt sein sollen. R. BOWLING BARNES (16) hat weiter die Eigenfrequenzen von 15 Alkalihalogeniden bestimmt, indem er Absorptionsmessungen an Schichten von 0,2—3,0  $\mu$  Dicke vorgenommen hat. Die aus der Gittertheorie berechneten Eigenfrequenzen stimmen nach M. BORN (17) recht gut mit den von ihm beobachteten Werten überein.

Endlich sei noch auf die Dispersionskurven von Alkalihalogenidkristallen hingewiesen, die Z. GYULAI (18) und A. KUBLITZKY (8) aufgenommen haben. Die Arbeiten enthalten in Tabellen die zugehörigen Zahlenwerte. Dispersionsmessungen am NaCl im langwelligen Ultrarot haben neuerdings C. H. CARTWRIGHT und M. CZERNY (19) ausgeführt. Für eine praktische Aufgabe mag noch die Untersuchung von A. MENTZEL (20) von Wert sein, der die Durchlässigkeit planparalleler Platten aus Sylvin und KBr im Bereiche von 20—45  $\mu$  bzw. 16—53  $\mu$  bestimmt hat.

### Kristalle mit fremden Kationen (Alkalihalogenidphosphore)

Wir haben gesehen, daß reine Kristalle von rund  $200\text{ m}\mu$  bis rund  $20\text{ }\mu$  durchlässig sind: die Absorptionen sind in dem Gebiet unmeßbar klein, die Lagen ihrer ultraroten Grenzen muß man von Fall zu Fall suchen. Geringe Beimengungen fremder Stoffe verändern aber das Bild wesentlich, wie die Absorptionsspektren natürlicher Kristalle zeigen, in denen sie meistens in Bruchteilen eines Prozent auftreten. So bringt z. B. R. HILSCH (21, Fig. 1) eine Absorptionskurve eines natürlichen Sylvin-kristalls mit 2 Maxima (etwa  $193\text{ m}\mu$  und  $274\text{ m}\mu$ ) von zunächst unbekannter Herkunft. R. HILSCH stellt — in Übereinstimmung mit mineralogischen Beobachtungen — weiter fest, daß natürliches Steinsalz besonders reine Stücke liefern kann, aber verunreinigt erscheint, wenn es umgeschmolzen und dann wieder optisch untersucht wird. Dieses Ergebnis findet sich mit solcher Regelmäßigkeit, daß es nur eine Erklärung gibt: Die natürlichen Kristalle müssen Verunreinigungen enthalten, die nicht im Gitter, sondern in Hohlräumen des Gittergefüges eingebaut sind. Derartige Einschlüsse von Mutterlaugen sind ja oft in natürlichen Kristallen von sichtbarer Größe vorhanden. Beim Schmelzen gelangen dann die Verunreinigungen aus den Hohlräumen in das Schmelzgut hinein. Es sind nun besonders fremde Kationen, die sich durch charakteristische Banden im ultravioletten Durchlässigkeitsbereich des Grundstoffes bemerkbar machen. Sie bedingen dazu eine wichtige Erscheinung, die sich ohne Mühe beobachten läßt: Einstrahlen von Licht in solche Banden führt zu einer Lichtemission (Fluoreszenz und Phosphoreszenz), die mitunter sichtbar, sonst aber leicht photographisch nachzuweisen ist. Man spricht darum auch treffend von Alkalihalogenidphosphoren. Es ist allerdings zu merken, daß die Lichtemission eine Begleiterscheinung sein kann, aber nicht sein muß.

Um die Vorgänge klar und eindeutig überschauen zu können, sind ganze Versuchsreihen gemacht worden, um fremde Kationen in winziger Menge in das Gitter von Alkalihalogeniden als Grundstoffen einzubauen, deren Schmelzfluß sie zugesetzt werden. Das geht am besten mit Schwermetallkationen. R. HILSCH (22) hat als erster Alkalihalogenidkristalle untersucht, deren Schmelzen Tl und Pb als positiv geladene Ionen in einer Konzentration des Metalls von nur einigen Zehntel Promillen beigelegt worden sind, und jedesmal 2 Maxima gefunden (vgl. die Absorptionskurven in seiner Arbeit). Fräulein M. FORRÓ (23) hat die Liste der Alkalihalogenidphosphore mit Tl-Zusatz ergänzt, indem sie weitere Absorptionskurven dadurch ausgemessen hat, daß sie die Phosphore zwischen Kieselglasplatten (s. R. HILSCH und R. W. POHL (24)) geschmolzen und dann zu einer etwa  $0,001\text{ mm}$  dünnen Schicht zusammengepreßt hat (vgl. auch ihre

Absorptionskurven). Die Ergebnisse der beiden Arbeiten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Absorptionsmaxima von Alkalihalogenidphosphoren in  $m\mu$  bei

	Thalliumzusatz		und	Bleizusatz	
NaCl	199	254		193	274
KCl	195	247,5		196	273
RbCl	195	245		198	272
CsCl	196	248		—	—
NaBr	216	267		220	304
KBr	210	261		223	302
RbBr	212	259			
CsBr	214	263			
NaJ	234	293			
KJ	236	287			
RbJ	240	286			
CsJ <sup>1)</sup>	241	299			

Die vorhin erwähnten Maxima im Absorptionsspektrum eines natürlichen Sylvinkristalls lassen sich nach dieser Tabelle zwanglos einer Bleiverunreinigung zuschreiben.

Während die von R. HILSCH gefundenen Banden überraschend schmal sind, so daß man aus dem Verlauf der anomalen Dispersion wie aus der Höhe und der Halbwertsbreite der Absorptionsbande die Zahl der beteiligten optischen Dispersionselektronen bestimmen kann (s. W. KOCH (25)), sind die Banden recht breit, die A. SMAKULA (26) an Alkalihalogeniden mit Zusatz von Cu- und Ag-Ionen ausgemessen hat; der Einbau der Beimengung gelingt sehr viel schlechter als bei den anderen Phosphoren. Die Ergebnisse sind folgende:

Absorptionsbanden von Alkalihalogenidphosphoren  
mit Silber- und mit Kupferzusatz

NaCl + Ag	$\lambda_{\max} = 210 m\mu$	Halbwertsbreite etwa	10 $m\mu$
NaBr + Ag	" = 219	"	10 "
NaCl + Cu	" = 255	"	30 "
NaBr + Cu	" = 259	"	30 "
KCl + Cu	" = 265	"	40 "
KBr + Cu	" = 265	"	30 "

Mit der Frage nach dem Höchstwert des einbaufähigen Schwermetallzusatzes hat sich J. KÖHLER (27) beschäftigt. Auf Grund der Mischungsregel ergibt sich durch Dichtebestimmungen (Schwebeverfahren), daß reinste NaCl-Schmelzflußkristalle in Zimmertemperatur max. 0,08 Mol-% CuCl bzw. weniger als 0,01 Mol-%  $PbCl_2$  mischkristallartig einzubauen vermögen.

Ist man sich über die Struktur einer solchen Bande oder über die Natur einer neuen Bande nicht im klaren, so kann eine Untersuchung ihrer Temperaturabhängigkeit Aufschlüsse vermitteln. Besonders ist

<sup>1)</sup> Noch ein drittes Maximum bei 269  $m\mu$ .



bei tiefer Temperatur die Auflösung einer Bande in Teilbanden zu erwarten (Beispiel: NaCl mit Cu-Zusatz nach A. M. MacMAHON (28)) und bei hoher Temperatur an die Feststellung zu denken, wie weit der Einbau der gitterfremden Zusätze gelungen ist (vgl. M. FORRÓ (29)). Zuerst hat H. LORENZ (30) die Absorption der Kristallphosphore von R. HILSCH (22) ausgemessen, wenn sie auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt oder bis auf rund  $500^{\circ}\text{C}$  erhitzt sind. Sehr einfach ist dabei das Ergebnis bei den langwelligen Banden, die an einer Stelle des Grundstoffes erscheinen, die sonst völlig durchlässig ist: Bei starker Abkühlung auf  $-193^{\circ}\text{C}$  werden die Banden noch schmaler und verschieben sich um einige  $m\mu$  nach kürzeren Wellen, bei starker Erhitzung dagegen verbreitern sie sich erheblich und wandern nach längeren Wellen. Diese Vorgänge lassen sich mit den bekannten Erscheinungen bei gekoppelten Systemen verschieden starker Dämpfung verstehen. Die kurzwelligen Banden, die an der Grenze der Durchlässigkeit des Grundstoffes liegen, zeigen mitunter ein verwickeltes Verhalten, weil die Absorption des Grundstoffes und deren Temperaturabhängigkeit stören. Fräulein M. FORRÓ (31) hat u. a. die Absorption eines natürlichen und eines synthetischen NaCl-Kristalls bei  $460^{\circ}\text{C}$  ausgemessen. Während bei dem natürlichen Kristall die Grenze bis etwa  $200 m\mu$  vorrückt, bestätigt sich die immer wieder gemachte Beobachtung, daß die Absorption der besten synthetischen Kristalle sich unter sonst gleichen Bedingungen weiter ins Gebiet langer Wellen ausdehnt. Es könnten noch Spuren einer Fremd Beimengung zurückgeblieben sein. Eher ist es möglich, daß noch folgende Erscheinung im Spiele ist: Die aus dem Schmelzfluß gewonnenen Kristalle haben eine höhere „Innentemperatur“, hervorgerufen durch zahlreiche winzige Fehler im Gitterbau, worauf schon bei der Besprechung der optischen Qualität aufmerksam gemacht worden ist. Die große Verschiebung der konstitutionellen Absorption mit der Temperatur erklärt übrigens die bekannte, starke Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex bei den Alkalihalogeniden (vgl. H. FESEFELDT (32)).

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, wie man die Absorptionen in diesen Kristallphosphoren erklären soll. Dazu haben R. HILSCH und R. W. POHL (24) die Absorptionsspektren der Halogenide von Thallium und Blei, zwischen Kieselglasplatten geschmolzen und dann gepreßt, in reinem Zustande mit denen nach Einbau in Alkalihalogenidgitter verglichen; W. KOCH (33) hat die Spektren der Schwermetallhalogenide in wäßriger Lösung ausgemessen: Die Übereinstimmung der Lage der Maxima ist sehr befriedigend. Beispielsweise zeigt  $\text{TlCl}$  eine Absorptionsbande bei  $216 m\mu$  im  $\text{TlCl}$ -Kristall, bei  $208 m\mu$  im  $\text{KCl}$ -Phosphor mit  $\text{TlCl}$ -Zusatz und bei  $213 m\mu$  in verdünnter wäßriger Lösung. Demnach ist  $\text{TlCl}$  in dem Alkalihalogenidkristall fein verteilt unter Mischkristallbildung aufgelöst. Das Auftreten scharfer

und praktisch unverschobener Banden ist aber nur dann möglich, wenn das Kation des Grundstoffes oder Lösungsmittels den „gelösten“ Ionen chemisch (!) und kristallographisch möglichst ähnlich wird. Ist das nicht der Fall, so ist eine Zuordnung erschwert. Man darf also die an thallium- und bleihaltigen Alkalihalogenidphosphoren gemachten Feststellungen nicht verallgemeinern. Sie treffen z. B. für die Phosphore mit Silber- und Kupferzusatz nicht mehr zu, wie H. FESEFELDT und Z. GYULAI (34) zeigen, die die Absorption im Vakuum aufgedampfter Chloride, Bromide und Jodide von Silber und Kupfer bis  $185\text{ m}\mu$  ausgemessen haben.

Es ist schon erwähnt worden, daß Bestrahlen mit Licht der Absorptionsbanden die Alkalihalogenidphosphore zu einer Lichtemission erregt. Die Emissionsbanden der Fluoreszenz und Phosphoreszenz sind von W. v. MEYEREN (35), W. BÜNGER (36), W. BÜNGER und W. FLECHSIG (37, 38) untersucht worden. Auf die Meßverfahren, die in diesen Arbeiten beschrieben sind, sei hier hingewiesen. Sie können bei ähnlichen Untersuchungen an natürlichen Kristallen nützlich sein. In diesem Zusammenhange soll auch das mikrochemische Verfahren genannt werden, das W. KOCH (33) ausgearbeitet hat, um den Fremdionengehalt in den Phosphoren zu bestimmen, dessen Kenntnis für quantitative optische Angaben notwendig ist.

### Kristalle mit fremden Anionen

Beimengungen fremder Anionen sind für die Photochemie der Alkalihalogenide wichtig. Davon wird in einem späteren Abschnitt besonders die Rede sein. Wir wollen hier die optischen Veränderungen besprechen, die reine Alkalihalogenidkristalle durch Einbau fremder, negativ geladener Einzelionen oder Reste erfahren. Es treten neue Absorptionsbanden auf, die sowohl im ultravioletten wie im ultraroten Durchlässigkeitsbereich des Grundstoffes liegen können. Photo physikalische Erscheinungen, wie Fluoreszenz und Phosphoreszenz, werden nicht beobachtet, dafür beanspruchen, wie gesagt, die photochemischen Vorgänge eine lebhaftere Aufmerksamkeit.

Zunächst sind Versuche von R. HILSCH und R. W. POHL (9) zu nennen, in Chloriden von Na, K und Rb einen Teil der Chlorionen durch Jodionen in einer Konzentration von der Größenordnung 1 % zu ersetzen. Bei den benutzten Schichtdicken von 0,01 mm haben die Chlorionen in den ausgemessenen Spektralgebieten um  $200\text{ m}\mu$  noch keinerlei Absorption, die gefundenen Banden müssen daher den Jodionen zugeschrieben werden. Trotzdem findet man die Maxima keineswegs an den Stellen, an denen sie nach Abb. 3 in reinen Jodiden liegen. Sie liegen durchweg erheblich kurzwelliger. Bei 1 % Jodionen enthält das Gitter rund 99 % Chlorionen. Infolgedessen muß die Gitterenergie praktisch dieselbe sein wie bei einem reinen Chloridkristall. Setzt man infolgedessen in die im Abschnitt „Reine Kristalle“

erwähnte Energiegleichung zwar die Elektronenaffinität des Jodions, aber die Gitterenergie des Chloridgitters ein, so ist die Übereinstimmung von Messung und Rechnung recht gut. Damit dürfte die Größe „Gitterenergie“ einen anschaulichen Inhalt bekommen.

Als häufige Verunreinigung des Grundstoffes erzeugt das  $\text{NO}_3$ -Anion zunächst eine Absorptionsbande, die im KCl bei  $203\text{ m}\mu$  (A. SMAKULA (26)) liegt; über die kleinen, im Ultravioletten liegenden Banden des  $\text{NO}_2$ -Anions berichtet I. MASLAKOWEZ (39). Fräulein M. FORRÓ (31) hat die Absorptionsbande in KCl mit  $\text{KNO}_3$ -Zusatz von  $0,1\%$  genauer untersucht und festgestellt, daß die Bande zwischen  $-193^\circ\text{C}$  und  $465^\circ\text{C}$  geringfügig temperaturabhängig ist. Rückt darum die gesamte Absorption bei hoher Temperatur nach längeren Wellen vor, so kann das nur von der Eigenabsorption des Grundstoffes herrühren. Wichtiger ist aber das Erscheinen von zwei neuen Banden im Ultraroten, weil diese sich photochemisch verändern lassen. Nach I. MASLAKOWEZ (39) liegt die eine bei  $7,15\ \mu$  und ist dem  $\text{NO}_3$ -Molekülkomplex zuzuordnen, die andere findet sich bei  $7,78\ \mu$  und ist als  $\text{NO}_2$ -Bande zu deuten. Das Nitrit entsteht durch Nitratzersetzung bei der Schmelztemperatur. Da ein Temperaturgleichgewicht  $\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2$  vorhanden ist, so kann man das Absorptionsspektrum auch durch Nitritzusatz erhalten. Die Banden sind mit denen wesensgleich, die man in reinen  $\text{KNO}_3$ - und  $\text{KNO}_2$ -Kristallen beobachtet und die man den inneren Ionenschwingungen zuschreibt. Wohl gemerkt, beim Einbau ist der Grundstoff noch immer KCl: bei anderen Grundstoffen sind Verschiebungen und Veränderungen der Banden zu erwarten.

K. KORTH (40) hat KCN in KCl einzubauen versucht. Im Ultravioletten verlaufen die Beobachtungen genau wie beim  $\text{NO}_3$ -Zusatz. Der aus der KCN-haltigen Schmelze gezogene Kristall zeigt dasselbe Absorptionsspektrum wie beim  $\text{NO}_3$ -Zusatz. Während der Herstellung des Kristalles hat sich die Schmelze an freier Luft befunden, dadurch ist nicht KCN, sondern KOCN eingebaut worden. Die in beiden Fällen gleiche Bande entsteht demnach wohl sicher unter Mitwirkung von Sauerstoff. Zugleich findet man im Ultrarot ein neues Spektrum, nämlich drei Banden mit den Maxima  $4,58\ \mu$ ,  $7,70\ \mu$  und  $8,22\ \mu$ . Sie sind nach einem Vergleich mit dem Ramanspektrum dem OCN-Komplex zuzuordnen. Die durch photochemische Vorgänge auftretenden Veränderungen sollen gleichfalls wieder in einem besonderen Abschnitt später behandelt werden.

### Die Absorptionszentren in reinen Kristallen

Dieser Abschnitt bringt die Besprechung der Erscheinungen, die für die Deutung farbiger Alkalihalogenidkristalle in der Natur von großer Wichtigkeit sind. Es handelt sich um jene sichtbaren Verfärbungen, die dadurch entstehen, daß Elektronen bei einem Platz-



wechsel im Kristall anders gebunden werden oder in ihn neu hineinwandern oder gar aus ihm verschwinden. An erster Stelle kommt als Folge davon die Bildung von stöchiometrisch überschüssigem Alkalimetall in Frage, das in den Alkalihalogenidkristallen in verschiedener Weise untergebracht sein kann: Farbzentren („F-Zentren“) entstehen durch die additive und die subtraktive Verfärbung und durch elektrische Einwanderung von Elektronen aus einer spitzen Kathode und sind als Alkalimetallatome aufzufassen, die irgendwie lose im Kristall gebunden oder adsorbiert sind. Sie haben die Neigung, zu größeren, zum Teil ultramikroskopisch sichtbaren Kolloiden zusammenzuflocken, wenn sie bei einer Temperatur übersättigt im Kristall gelöst sind; dieser Vorgang kann durch Erwärmen und Belichten beschleunigt werden. Durch echte Diffusion von Alkalimetall ins Gitter erscheinen die sog. U-Zentren, die ihren Namen von der Tatsache herleiten, daß sie im Ultravioletten eine neue Absorption erzeugen. Ihre physikalische Natur ist noch unbekannt. Man könnte an die Bildung von Alkalimolekülen denken. Wahrscheinlich handelt es sich aber im Endergebnis um etwas anderes, nämlich um den Ersatz einzelner Halogenionen des Gitters durch Elektronen; die Gitterauflockerung spielt dabei eine wesentliche Rolle, da der Einbau der U-Zentren in den noch „wachsenden“ Kristall in der Gegend des Schmelzpunktes erfolgen muß. Es ist auch versucht worden, eine Mitwirkung fremder Atome bei der Entstehung der U-Zentren nachzuweisen (vgl. O. STASIW (41) und G. GLASER und W. LEHFELDT (51)). Endlich sind die Verfärbungen in reinen Kristallen zu erwähnen, die bei stöchiometrischem Halogenüberschuß entstehen, was als Elektronenentfernung aus dem Kristall zu verstehen ist. Nach diesem Überblick wollen wir auf Einzelheiten eingehen.

Additive und subtraktive Verfärbung („F-Zentren“). Diese beiden Arten der Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen sind schon recht alt und allgemein bekannt (s. C. DOELTER (42)). Mit ihnen erzeugt man z. B. das gelbe Steinsalz, das in der Natur sehr selten vorkommt<sup>1)</sup>. Bei dem einen Verfahren erhitzt man die Kristalle im Dampf ihres Kationenmetalls und führt so „additiv“ die Färbung herbei. Bei dem anderen Verfahren läßt man Röntgenstrahlen (auch  $\gamma$ -Strahlen) oder Licht der ultravioletten Eigenabsorptionsbanden der

---

<sup>1)</sup> O. SCHAUBERGER hat kürzlich im Salzberg von Hall in Tirol ein gelbes Steinsalz entdeckt, das sich in bezug auf Absorptionsspektrum, Lichtempfindlichkeit und Thermolumineszenz wie ein mäßig gestörtes Steinsalz bei künstlicher Radiumbestrahlung verhält. Das scheint der erste Fall zu sein, bei dem wirklich Steinsalz mit primärer gelber Bestrahlungsfarbe, die als Übergang zur Blaufärbung anzusehen ist, in der Natur gefunden worden ist. PRZIBRAM, K. und SCHAUBERGER, O., Über das gelbe Steinsalz von Hall in Tirol. Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 374 a. Wiener Anz. 1935, Nr. 27.



Alkalihalogenidkristalle einwirken, was „subtraktiv“ — man sagt deutlicher: „photochemisch“ — die gleiche Färbung hervorruft.

Durch das Verfahren der additiven Verfärbung kann man Kristalle mit einem beständigen Überschuß von neutralem Alkalimetall versehen. Was sich zunächst bildet, sind die „F-Zentren“, Farbzentren, die als neutrale Alkaliatome aufzufassen sind, die den Gitterkräften des Kristalls ausgesetzt sind. Mehr läßt sich heute noch nicht sagen. Für den Verfärbungsvorgang hat man lange Zeit die Anschauung vertreten, daß Alkaliatome in den Kristall hineindiffundieren (vgl. E. REXER (43)). Da aber die Verfärbung rascher vor sich geht, als man danach annehmen sollte, so ist man jetzt der Meinung, daß eine thermische Diffusion von Elektronen — der Alkalidampf gibt solche gern ab — in das Kristallgitter in erster Linie erfolgt und sich an sie die Neutralisation der Alkaliionen im Kristall anschließt. Dafür hat S. ARZYBYSCHEW (44) eine kinetische Theorie zu geben versucht. Diese Erklärung macht auch die Beobachtung von F. CORNU (45) u. a. verständlich, daß die für jeden Alkalihalogenidkristall charakteristische Färbung unabhängig von dem zur Färbung angewandten Alkalimetall erscheint (Einzelheiten s. bei C. DOELTER (42)). Nach schnellem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird z. B.  $\text{NaCl} + \text{Na}$  gelb,  $\text{KCl} + \text{K}$  violett,  $\text{RbCl} + \text{Rb}$  blaugrün. Die Farbe rührt von einer glockenförmigen, einer Resonanzkurve ähnlichen Absorptionsbande her, und die Träger sind eben die Farbzentren. Was bis 1928 zu diesem Gegenstand gefunden worden ist, hat R. OTTMER (46) zusammengestellt. Quantitative Angaben über die Herstellung der Farbzentren und ihre optischen Eigenschaften gibt E. MOLLWO (47): seine Arbeit enthält insbesondere Werte der Wellenlänge des Maximums, der Halbwertsbreite und der violetten bzw. roten Grenze der Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. dazu Tab. 2 und Fig. 3: Einfluß der Temperatur auf die Lage des Bandenmaximums der Farbzentren). Was bei Zimmertemperatur beobachtet worden ist, bringt folgende Übersicht, deren Zahlen den beiden Arbeiten entnommen sind:

Die Banden der Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen

Kristall	Hauptmaximum	kleine Nebenmaxima	Farbe
	in $m\mu$	in $m\mu$	
LiF	250	306	farblos
LiCl	385	580 u. 650	schwach gelb
NaF	340	415 u. 510	farblos bzw. schwach gelb
NaCl	465	720	bernsteingelb
NaBr	540	—	violett
NaJ	588	—	blau
KF	455	570	gelb
KCl	563	820	blauviolett
KBr	630	—	tiefblau
KJ	685	—	grün
RbCl	624	—	seegrün
RbBr	720	—	—
RbJ	775	—	—

Als Alkalihalogenidkristall mit abweichendem Gittertyp wäre CsCl zu nennen, dessen Farbzentrenbande nach R. HILSCH (5) bei rund  $600 \text{ m}\mu$  ihr Maximum hat. Die Frequenz des Bandenmaximums läßt sich für alle Kristalle des Steinsalztyps recht gut nach einer empirischen Formel (E. MOLLWO (47)) angeben:

$$\nu d^2 = 0,502 \text{ cm}^2/\text{sec} \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu = \text{Frequenz in sec}^{-1} \\ d = \text{kleinster Ionenabstand in cm} \end{array} \right.$$

Diese Gleichung ist neuerdings auch Gegenstand theoretischer Überlegungen (vgl. 10). Eine quantenmechanische Ableitung ergibt zwar eine gute numerische Übereinstimmung, von anderer Seite wird aber darauf hingewiesen, daß diese Ableitung sich auf den erregten Zustand eines verfärbten Kristallgitters bezieht, während die experimentell gefundenen Werte den an Lockerstellen gebundenen Alkaliatomen zukommen.

Was die subtraktive Verfärbung angeht, so ist von A. SMAKULA (48) der Einfluß der Fremdionen (s. die vorhergehenden Abschnitte) auf die Verfärbung durch Röntgenstrahlen untersucht worden. Deren Anwesenheit bestimmt die Verfärbung in entscheidender Weise. Wichtiger sind die quantitativen Ergebnisse, die A. SMAKULA (49) durch Messung der Ausbeute bei der photochemischen Verfärbung durch Licht der ultravioletten Eigenabsorptionsbanden der Alkalihalogenidkristalle erhalten hat. In der ersten ultravioletten Bande führt die Absorption jedes einzelnen Lichtquants zur photochemischen Abscheidung eines Farbzentrums. Doch wird einer Häufung dieser Zentren durch Rückbildung eine von den individuellen Kristalleigenschaften bestimmte Grenze gesetzt: außer Fremd Beimengungen kommen dafür Gitterfehler und Temperatur in Frage. Die additiv erzeugten Farbzentren haben vor diesen photochemisch gebildeten einen großen Vorzug: Es fehlen die Verluste durch Wiedervereinigung der Elektronen mit den Halogenatomen, die durch deren Elektronenaffinität ausgelöst wird; im idealen Gitter ist darum überhaupt keine photochemische Verfärbung von Bestand.

Wir würden die Natur der Farbzentren nicht vollständig beschreiben, wenn wir nicht noch die seit einem Jahrzehnt bekannten „F'-Zentren“ erwähnen wollten, die zwar nur den Physiker interessieren (vgl. A. SMAKULA (50) und G. GLASER und W. LEHFELDT (51)). Strahlt man z. B. in gelbes „unerregtes“ Steinsalz Licht der Farbzentrenabsorptionsbande ein, so wird „Erregung“ hervorgerufen, die Bande dabei gedrückt und nach längeren Wellen verbreitert: die neuen, unbeständigen Absorptionszentren heißen F'-Zentren.

Kolloidbildung. Das blaue Steinsalz. Bei der additiven Verfärbung sind die erreichbaren Konzentrationen der Farbzentren dem bei ihrer Herstellung verwandten Alkalimetallampfdruck pro-

portional (E. MOLLWO (47)). Man erhält im Höchstfall einige  $10^{18}$  Farbzentren  $\text{cm}^3$ , da die Schmelztemperatur der Kristalle ja nicht überschritten werden darf: d. h. es entfällt z. B. auf  $10^4$  Kristallmoleküle erst ein überschüssiges Natriumatom. Dieser Gehalt an Farbzentren läßt sich durch schnelles Abschrecken nach der Herstellung „einfrieren“. Sobald jedoch eine geringe Beweglichkeit etwa infolge Wiedererwärmung des Kristalls möglich wird, so flockt der bei der gerade vorhandenen Temperatur überschüssige Teil der Farbzentren zu größeren Kolloiden zusammen. Es beginnt im gelben Steinsalz das Werden des bunten Spiels der bläulichen, gelblichen, grünlichen u. a. Farbtöne (s. C. DOELTER (42)). Sonnenlicht bewirkt den gleichen Vorgang. Licht, Wärme und Druck sind nach den Erfahrungen erforderlich, wenn auch bei subtraktiver, photochemischer Verfärbung eine Koagulation stattfinden soll. Hierher gehört ohne Zweifel das natürliche blaue Steinsalz, das als eine kolloidale Lösung von Natrium in NaCl aufzufassen ist. Eine restlose Klärung wird allerdings so schnell noch nicht zu erzielen sein, wenn auch in den letzten Jahren große Fortschritte auf diesem Wege gemacht worden sind; es wird im folgenden im einzelnen davon die Rede sein.

Die ersten quantitativen Berechnungen von Absorptions- und Diffusionsbanden im kolloidartigen System Na-NaCl hat Frau M. SAVOSTIANOWA (52) ausgeführt und dafür 8 bestimmte Teilchengrößen zwischen 0 und  $80 \text{ m}\mu$  ausgewählt. Sie geht von den Überlegungen und Annahmen aus, die G. MIE (53) vor 30 Jahren gemacht hat, um Absorptionsfarben kolloidaler Metallösungen, besonders im System Gold-in-Wasser, zu berechnen. In Tab. 2 und 3 ihrer Arbeit bringt Frau M. SAVOSTIANOWA die berechneten Absorptionskoeffizienten und die entsprechenden Ausstrahlungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge und als Fig. 2 und Fig. 3 die zugehörigen Absorptionskurven, die zwischen  $555$  und  $660 \text{ m}\mu$  liegen, und entsprechend die Ausstrahlungskurven. Absorptionsspektren sind dann an natürlichem Blausalz und an additiv verfärbtem Steinsalz aufgenommen worden (Fig. 4 und Fig. 5, Tab. 4 und Tab. 5). Hier sei als Abb. 4 Fig. 4: Absorptionskurven des natürlich verfärbten Steinsalzes (in reduzierten Einheiten) wiedergegeben: die Kurven bedeuten folgendes: Kurve I und II ohne Erwärmen mit den Bandenmaxima  $634$  bzw.  $624 \text{ m}\mu$  und  $525 \text{ m}\mu$ , Kurve III beim Erwärmen auf  $230^\circ \text{C}$  mit dem Maximum  $590 \text{ m}\mu$  und Kurve IV beim Erwärmen auf  $400^\circ \text{C}$  mit dem Maximum bei  $559 \text{ m}\mu$ . Der Farbenwechsel verläuft in der Richtung blau-violett-rot; das kürzeste Absorptionsmaximum liegt bei  $550 \text{ m}\mu$ . Ein Auftreten der Bande bei  $465 \text{ m}\mu$ , die zur Gelbfärbung führt, ist nicht gefunden worden. Jedoch haben später H. LIERMANN und E. REXER (54) bei Temperaturbehandlung vor der Entfärbung die Bande sicher beobachten können und die Schlußfolgerung daraus gezogen, daß am Aufbau der

färbenden Kolloidteilchen der natürlichen Blausalze Natriumatome jedenfalls beteiligt sind. Im blauen Steinsalz tritt weiter nach Frau SAVOSTIANOWA außer den beiden erwähnten Maxima noch ein drittes im Ultraviolett bei  $360\text{ m}\mu$  auf, das schon Z. GYULAI (55) und R. HILSCH und R. OTTMER (56) beobachtet haben; dieses Maximum ist eines der Hindernisse, die Erkenntnisse, die bei der künstlichen Verfärbung gewonnen worden sind, auf die natürliche so ohne weiteres zu übertragen. Die Absorptionsspektren der natürlichen, wie der additiv verfärbten Kristalle zeigen Maxima in allen Lagen zwischen  $550$  und  $650\text{ m}\mu$ . Dies stimmt mit den vorhin gebrachten theoretischen Befunden überein und läßt Frau M. SAVOSTIANOWA mit Recht auf die kolloidale Natur des farbigen Salzes schließen. Es werden demgemäß den ver-

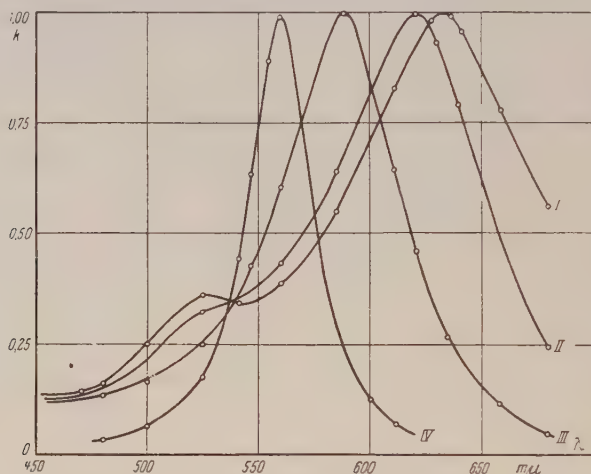


Abb. 4. Absorptionskurven des natürlich verfärbten Steinsalzes: Kurve I und Kurve II ohne Erwärmen, Kurve III nach Erwärmen auf  $230^{\circ}\text{C}$ , Kurve IV nach Erwärmen auf  $400^{\circ}\text{C}$ . Die Absorptionskonstanten (K) sind in reduzierten Einheiten gegeben, da die Kurven verschiedenen Kristallen zuzuordnen sind. (Nach M. SAVOSTIANOWA (52, Fig. 4).)

schiedenen Verfärbungsgraden folgende verschiedene Teilchengrößen zugeschrieben:

Maximumlage $\text{m}\mu$	Teilchengröße $\text{m}\mu$	Farbe
550—575	0—20	rot
575—600	20—40	violett
600—650	40—80	blau

Die Schätzung der Konzentration der Teilchen, die die MIESCHE Theorie zuläßt, ist bei natürlichem Blausalz nicht möglich, weil die färbende Substanz ganz unregelmäßig verteilt ist. Diese allgemeine Beobachtung bietet eine weitere Schwierigkeit für die Erklärung des natürlichen Blausalzes; auf die zahlreichen Druckversuche, die dafür herangezogen



worden sind, wird noch kurz am Ende dieses Absatzes eingegangen werden. Der Farbenwechsel beim Erhitzen bedeutet ein Zerfallen größerer Komplexe in kleinere. Die gelbe Färbung kann vom Standpunkt der MIESCHEN Theorie nicht erklärt werden, was den heutigen Anschauungen vollauf entspricht. Ebenso versagt die MIESCHE Theorie bei der Erklärung der größeren Teilchen, bei denen die Nebenmaxima auftreten: es hilft auch nichts, zur Deutung nicht kugelförmige Teilchen heranzuziehen. Frau M. SAVOSTIANOWA hat dagegen künstlich gelb verfärbte Kristalle unter Druck mit gleichzeitiger Bestrahlung blau-violett verfärben können und im Absorptionsspektrum das Nebenmaximum bei  $525\text{ m}\mu$  gefunden.

Nach Frau M. SAVOSTIANOWA sind Druck und Erwärmen als das Zusammenflocken der Atome begünstigende Bedingungen zu betrachten und zwar besonders bei additiv gefärbten Kristallen, die anfänglich gelb sind: im ersten Falle werden vorwiegend gröbere, im zweiten Falle aber kleinere Teilchen gebildet. Da der Farbumschlag aber nur bei Lichteinwirkung erfolgt, so erscheint Frau M. SAVOSTIANOWA die Absorption der Lichtquanten als eine nötige Bedingung für das Zusammenflocken der Atome. Der innere Mechanismus der Lichteinwirkung bleibt damit allerdings offen, das optische Verfahren ist zu einer Entscheidung allein nicht hinreichend; die im nächsten Absatz behandelte Elektroneneinwanderung kann das Verstehen dieser Vorgänge fördern. Den Einfluß des Lichtes auf die Zusammenflockung bei additiv verfärbtem KCl macht ein Vorführungsversuch deutlich, den E. MOLLWO (57) beschreibt: Beobachtet man den Kristall in einem elektrischen Ofen, so sieht man die Absorption der atomaren Verteilung aus dem Gelben nach dem Roten vorrücken und schließlich im Ultraroten verschwinden; beim Abkühlen im Dunkeln verläuft alles ebenso, nur umgekehrt, wogegen bei grellem Licht eine unbewegliche Absorption zusammengeflockten Kaliums im Roten entsteht.

Die Arbeit von Frau M. SAVOSTIANOWA enthält noch wichtige Aussagen über die seitliche Ausstrahlung. Es senden bekanntlich die kolloidalen Systeme ein starkes Streulicht aus. Es ist nach der MIESCHEN Theorie die Farbe des zerstreuten Lichtes der kolloidalen komplementär. In der Tat strahlt das blaue Salz rotes Licht aus, das violette gelbes, das rotviolette weist einen schwachen grünen Kegel auf. Das rote Steinsalz, selbst sehr intensiv verfärbt, erscheint jedoch im Ultramikroskop optisch leer, was wiederum mit den theoretischen Angaben in Einklang ist: da die Absorption der Konzentration, die Ausstrahlung aber deren Quadrat proportional wächst, so ist es leicht begreiflich, daß die „unendlich kleinen“ Teilchen nicht strahlen. Die größeren Komplexe senden dagegen sehr intensives Licht aus; im additiv verfärbten blauen Salz ist der Tyndallkegel schon bei diffusem Tageslicht bemerkbar, so daß der Kristall ein typisch kolloidales,

opalisierendes Aussehen bekommt. Daß natürliches Blausalz auch Seitenlicht ausstrahlen kann, zeigen Beobachtungen von K. PRZIBRAM (58): es kann sich in Form eines deutlichen, ziegelroten Tyndallkegels bemerkbar machen.

Die Ergebnisse der Arbeit von Frau M. SAVOSTIANOWA werden durch neuere Untersuchungen von E. MOLLWO (59) ergänzt. Während die Banden der Farbzentren sehr temperaturempfindlich sind, sind

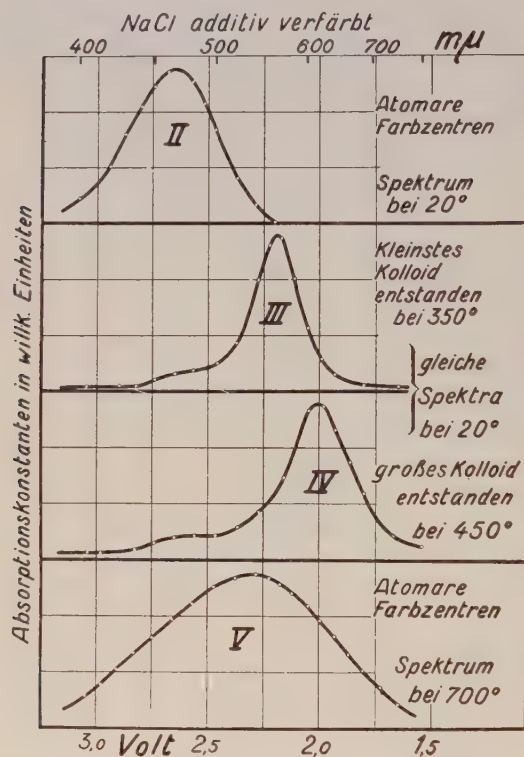


Abb. 5. Atomare Farbzentren und Kolloide in additiv verfärbten natürlichen NaCl-Kristallen. (Nach E. MOLLWO (59, Fig. 1).)

die neuen Banden der kolloiden Teilchen in Lage und Form praktisch von der Temperatur unabhängig, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Teilchen bei einer Temperaturbehandlung des Kristalls ihre Größe beibehalten. Die neuen Angaben, die E. MOLLWO darüber macht, ermöglichen jetzt eine saubere Unterscheidung der atomaren und kolloidalen Zustände. Wir folgen den Ausführungen von E. MOLLWO und bringen dazu als Abb. 5 aus seiner Arbeit die Abb. 1: Atomare Farbzentren und Kolloide in additiv verfärbten natürlichen NaCl-Kristallen. Kurve II ist die Absorptionsbande der atomaren Farbzentren. Kurve V zeigt die gleiche Bande bei 700° C, also 100° C

unter dem Schmelzpunkt des NaCl. Bei rascher Abkühlung (Größenordnung Sekunde) läßt sich zwischen der Bande V und II ein völlig stetiger Übergang herstellen (vgl. E. MOLLWO (47)): die Bande verschiebt sich nach kurzen Wellen und wird schmaler. Ganz anders geht es bei Erwärmung. Selbst bei schneller Erhitzung (wieder Größenordnung Sekunde) ist nie ein stetiger Übergang zu beobachten. Der Weg von Bande II nach V führt stets über die Bildung von Bande III und IV, sowie beliebige, je nach Höhe und Dauer der Erwärmung auftretende

Zwischentypen. Dabei kann das Steinsalz auch grün werden. Wir haben in diesem Falle ein schönes Beispiel für eine Differenzfarbe (subtraktive Farbenmischung) vor uns, die durch wiederholte Absorption der Lichtstrahlen in zwei oder mehreren Pigmenten entsteht. Die Differenzfarbe der beiden Pigmente Blau und Gelb ist im allgemeinen Grün, wenn die Absorptionskurven der einzelnen Pigmente dementsprechende Formen haben. Und das ist hier wohl möglich: Atomare und kolloidale Teilchen können in Zwischengebieten nebeneinander gelagert sein. Bande III erscheint zwischen  $300^{\circ}$  und  $350^{\circ}$  C, Bande IV bekommt man bei etwa  $450^{\circ}$  C. Die Bande III ist dem kleinsten Kolloid nach Frau M. SAVOSTIANOWA zuzuordnen. Für Bande IV hat man Teilchen von etwa  $50\text{ m}\mu$  anzunehmen, ihr Maximum kann bis  $650\text{ m}\mu$  vorrücken, aber anscheinend in keinem Falle  $750\text{ m}\mu$  erreichen. Zur Nutzanwendung bei anderen, natürlichen Kristallen ist folgendes zu merken: Will man in einem verfärbten Alkalihalogenidkristall alle Kolloidteilchen beseitigen, so muß man ihn über deren Stabilitätsgrenze erhitzen und dann abschrecken. So kann man sich bequemer als auf photochemischem Wege atomare Farbzentren in hoher Konzentration herstellen. Über die Zuordnung einer neu gefundenen Bande zu atomaren oder zusammengeflochtenen Farbzentren kann kein Zweifel mehr herrschen: Man erkennt die Bande der Kolloide an ihrer praktisch gleichen Gestalt und Lage bei allen Temperaturen niedriger als die Entstehungstemperatur (vgl. Abb. 5 Mitte). Bei Anwesenheit verschiedener Kationen herrscht gelegentlich Unklarheit über die Zuordnung einer Kolloidbande zu einem bestimmten Metall. In diesem Fall stellt man durch geeignete Wärmebehandlung den Grenzfall des kleinsten Kolloides her. An seiner Bande kann man mit Hilfe der MIESCHEN Theorie der Kolloidabsorption das Metall feststellen. Dazu benutzt man als brauchbare Näherung nach E. MOLLWO eine für die Wellenlänge des Bandenmaximums gültige Beziehung:

$$nz = n_0 \sqrt{2}$$

wobei bedeutet:

$$nz = \text{Absorptionskoeffizient des Metalles } \left( = \frac{K_\lambda \lambda_{\max}}{4\pi} \right),$$

$$n_0 = \text{Brechungsindex des Kristalles.}$$

Kolloidal verfärbte Kristalle werden durch mechanische Deformation dichroitisch (S. C. DOELTER (42)). Dazu geht man von einem Kristall mit einer mittleren Kolloidgröße aus, d. h. seine Absorptionsbande soll z. B. zwischen den Banden III und IV liegen. Beim Pressen spaltet sich diese Bande in die beiden Banden III und IV auf.

Das leitet zu den zahlreichen Druckversuchen über, die besonders mit farblosem und farbigem Steinsalz angestellt worden sind. In den letzten Jahren haben die Untersuchungen von K. PRZIBRAM,



A. SMEKAL (vgl. 60) und ihrer Mitarbeiter wertvolle Beiträge zur Erklärung der Bildung des natürlichen Blausalzes geliefert; denn ohne die Hinzunahme mechanischer Einflüsse ist sie nicht zu verstehen. Im vorliegenden Aufsatz wollen wir diese Dinge nur berühren und auf das Schrifttum der letzten Jahre (s. C. DOELTER (42) und 67—84)) verweisen. Beispielsweise hat K. PRZIBRAM (61) kürzlich zeigen können, daß die blaue und violette Färbung an Steinsalzkristallen von Heringen (Werratal) in Zusammenhang mit der Wachstumsgeschwindigkeit steht. Die rascher gewachsenen Anwachsopyramiden haben die dunklere und blaue Farbe, die langsam entstandenen die helleren und violetten Farbtöne. Diese Eigentümlichkeit ist gut in Einklang zu bringen mit der Entstehung derartiger Färbungen durch Störungen im Aufbau des Gitters. Nach K. PRZIBRAM (62) besitzt besonders tief gefärbtes, natürliches Blausalz im Vergleich zu anderen Steinsalzproben eine wesentlich größere Härte. K. PRZIBRAM (63) zeigt auch durch eine Überschlagsrechnung, daß die im Steinsalz stets vorhandenen geringen Kaliummengen energetisch zur Verfärbung durch ihre  $\beta$ -Strahlen innerhalb geologisch zulässiger Zeiträume ausreichen.

Zur Frage nach der Entstehung der natürlichen Verfärbung tragen weiter neuere Beobachtungen von O. HAHN und H.-J. BORN (64) an NaCl und KCl, die radioaktiven Strahlen ausgesetzt worden sind, bei. Wenn in den Kristallen steigende Bleimengen mischkristallartig eingebaut sind, so lassen sich zwei Vorgänge unterscheiden und deutlich gegeneinander abgrenzen. Bleifreies NaCl färbt sich bernsteingelb, mit zunehmendem Bleigehalt wird die gelbe Farbe instabiler und macht einer stabilen Blaufärbung Platz. Bleifreies KCl färbt sich rotviolett, mit zunehmendem Bleigehalt wird diese violette Farbe äußerst instabil und macht einer starken Rosafärbung Platz. Verschiedene Einflüsse scheinen im Spiele zu sein; hier würden optische Messungen wohl viel nützen. Endlich sei noch nach dem Vorgange von K. PRZIBRAM (s. 65, 66) die Radiophotolumineszenz erwähnt. Das ist die Eigenschaft von Kristallen, nach Vorbestrahlung durch Becquerel- oder Röntgenstrahlen bei nachfolgender Bestrahlung durch gewöhnliches Licht zu einer stärkeren Lumineszenz angeregt zu werden, als ohne die Vorbestrahlung auftreten würde.

**Elektroneneinwanderung.** Alkalihalogenidkristalle lassen sich nicht nur im Dampf des Alkalimetalls und photochemisch, sondern auch durch Einführen von Elektronen aus einer spitzen Kathode in den erhitzten Kristall und durch Einschießen schneller Kathodenstrahlen verfärben.

R. FRISCH (85) hat die Versuche GOLDSTEINS (s. C. DOELTER (42)) mit NaCl und raschen Kathodenstrahlen wiederholt. Wichtig ist seine Beobachtung, daß sich bei langer, starker Bestrahlung ein deutlicher Chlorgeruch bemerkbar macht. Das ist ein Zeichen für eine gründliche



Zerstörung des Gitters. Gewöhnlich ist der Verlust an Halogen nicht feststellbar: neutrale Halogenatome, die sich zu gasförmigen Molekülen vereinigen könnten, fehlen in additiv verfärbten Kristallen. Nach den Erfahrungen der Elektrolyse ist weiter das Halogenion kaum wanderungsfähig, die Alkaliionen und die freien Elektronen besorgen die Elektrizitätsleitung. Das alles wird noch durch die Versuche deutlicher, die die beiden folgenden Absätze bringen. Recht bedeutsam ist nun die Entdeckung von O. STASIW (86; vgl. auch 87), daß die Farbzentren im elektrischen Felde wandern können. Sie ist schon der Ausgangspunkt vieler neuer Erkenntnisse gewesen, von denen hier nur zum Teil berichtet wird. Die Bewegung der Farbzentren ist mit einer Bewegung negativer Ladungen identisch, und das sind Elektronen. Diese neutralisieren die Alkaliionen zu den Gebilden, die Farbzentren heißen. Da Elektronen leicht aus einer spitzen Kathode — oder einer zuvor anodisch polarisierten Platte — austreten, so ermöglicht es eine ganz einfache Versuchsanordnung<sup>1)</sup>, Elektronen z. B. in einen Steinsalzkristall einzuleiten und ihn dadurch gelb zu verfärben. Man faßt den Kristall (etwa  $10 \times 6 \times 2$  mm groß) zwischen zwei Grammophonnadeln, die mit den Polen eines gewöhnlichen Gleichstromlichtnetzes verbunden werden, und erwärmt ihn mit einer kleinen flatternden Bunsenflamme. Dadurch wird das Gitter aufgelockert, die Beweglichkeit der Elektronen vergrößert und die elektrolytische Wanderung der Na-Ionen eingeleitet; bei Zimmertemperatur ist Steinsalz ein Isolator. Bei der normalen Elektrolyse wandern die positiven Na-Ionen zur Kathode. Dort werden sie von den Elektronen erwartet. Beide vereinigen sich und überziehen die Kathode mit einer Alkalischiicht. Im Falle der Elektroneneinwanderung laufen die Elektronen den Na-Ionen bis weit in den Kristall hinein entgegen. Die Vereinigung erfolgt innerhalb des Kristalls. Dabei bilden sich die Farbzentren als sichtbare, aus der spitzen Kathode zur Anode wandernde Wolke, und so wird schließlich der ganze Kristall mit Farbzentren angefüllt. Diese „gitterfremden“ oder an ihrem Platz „überzähligen“ Elektronen sind es auch, die bei den anderen ausführlich behandelten Verfärbungsarten die Farbzentren bilden. Bei der additiven Verfärbung entstammen sie chemischen Reaktionen zwischen dem Kristall und einem Alkalimetalldampf und diffundieren dann thermisch in das Ionengitter hinein. Erst bei längerer Einwirkung tun das auch die Metallatome. Desgleichen beruht die Zusammenflockung auf einer Diffusion von Elektronen. Die Zahl der Elektronen oder Farbzentren in einem Kristall kann durch Herausziehen im elektrischen Felde leicht ermittelt werden, das geschieht durch eine Messung der transportierten Ladung (E. MOLLWO

<sup>1)</sup> „Der Verfasser hat eine solche Anordnung für eine Vorführung im Kolloquium des Bonner Mineralogischen Institutes ausgearbeitet und erprobt.“

und W. Roos (88)). Ein anderes Verfahren gibt die klassische Dispersionstheorie (E. MOLLWO (47)): Die Zahl der Farbzentren im  $\text{cm}^3$  ist proportional dem Produkt aus der Halbwertsbreite und der maximalen Absorptionskonstanten der Farbzentrenabsorptionsbande (s. auch G. MIESCHER 89)).

**Diffusion von Alkalimetall ins Kristallgitter („U-Zentren“).** Durch besonders langdauernde Einwirkung von Alkalimetalldämpfen auf Kristallstücke bei Temperaturen wenig unterhalb ihres Schmelzpunktes lassen sich die Oberflächenschichten der Kristalle mit einem noch größeren Gehalt von einigen Promille neutralem Alkalimetall versehen. Er zeigt sich schon durch eine lebhaftete Wasserstoffentwicklung beim Auflösen der Oberflächenspaltstücke in Wasser an (vgl. frühere Versuche zur alkalischen Reaktion bei C. DOELTER (42)). Hier handelt es sich um die viel langsamere echte Diffusion des Alkalimetalls unter Auflockerung des Gitters. Erst nach vielstündiger additiver Verfärbung kann der höhere Metallgehalt in 1 mm Tiefe unter der Kristalloberfläche nachgewiesen werden, während sich die höchste Farbzentrenkonzentration — Alkaligehalt nur etwa  $10^{-4}$ , wie schon erwähnt — auch in etliche  $\text{cm}^3$  großen Kristallen im ganzen Volumen infolge der schnellen Elektronendiffusion schon nach wenigen Minuten einstellt.

Absorptionsmessungen zeigen, daß es sich hier um einen vollkommen andersartigen Einbau des Alkalimetalls im Gitter handelt. Neben der bekannten Farbzentrenbande erscheint im ultravioletten Durchlässigkeitsbereich der Kristalle eine neue Absorptionsbande: z. B. im NaCl bei  $192\text{ m}\mu$  und im KCl bei  $214,5\text{ m}\mu$  bei Zimmertemperatur (R. HILSCH und R. W. POHL (90), A.-D. v. LÜPKE (91)). Sie wird darum als U-Bande bezeichnet, die zugehörigen Absorptionszentren als U-Zentren. Ihr Valenzelektron ist wesentlich fester gebunden als im Falle der F-Zentren. Auf Grund der verschieden festen Bindung der Elektronen an beide Zentrensorten gelingt es durch eine nachträgliche Wärmebehandlung die im Innern der Kristallstücke enthaltenen F-Zentren zu entfernen (R. HILSCH und R. W. POHL (92)). Man behält nur die in den Oberflächengebieten vorhandenen U-Zentren zurück. Das wird aber bei folgendem Versuch anders: Einstrahlen ultravioletten Lichtes im Bereich der U-Bande bringt diese zum Verschwinden. Der Kristall wird dafür sichtbar verfärbt, es wird photochemisch wieder die Farbzentrenbande gebildet. Durch eine Erwärmung auf einige Hundert Grad läßt sich der Ausgangszustand vollständig wiederherstellen. Die Quantenausbeute (R. HILSCH und R. W. POHL (93 u. 94) und R. HILSCH (95)) dieser photochemischen Bildung von Farbzentren aus U-Zentren beträgt bei hohen Temperaturen 1: Für jedes in der U-Bande absorbierte Lichtquant erhält man ein Farbzentrum. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Ausbeute 0: es geschieht

gar nichts. Dazwischen steigt sie exponentiell gegen  $I$  an. Das temperaturabhängige Verhalten des photochemischen Umsatzes zeigt die notwendige Mitwirkung eines Wärmequants, ein auch für andere Fälle bemerkenswertes Ergebnis.

Als Ergänzung sollen folgende Untersuchungen und Beobachtungen von S. ARZYBYSCHEW, L. MILKOVSKAJA und M. SAVOSTIANOWA (96) gebracht werden: Natürliche NaCl-Kristalle werden mit Hilfe eines elektrischen Stromes additiv gefärbt, wobei metallisches Natrium als Kathode dient. Es werden dann Kristalle mit U-Zentren (Absorptionsmaximum  $192\text{ m}\mu$ ), mit F-Zentren (Absorptionsmaximum  $465\text{ m}\mu$ ) und mit kolloidalen Zentren (Absorptionsmaximum im Gelben und Roten) untersucht. Ein Kristall, der nur U-Zentren enthält, nimmt bei Belichtung mit ultravioletter Licht eine gelbe Farbe an (s. vorher). Bei Erwärmung tritt Entfärbung ein und zwar nach den Beobachtungen der Verf. nur dann, wenn weder kolloidale Zentren noch Farbzentren vorhanden sind. Sonst ballen sich die mit den U-Elektronen verbundenen Natriumzentren zu kolloidalen Teilchen zusammen. Weiter ist die Zersetzung der kolloidalen Zentren bei Belichtung mit einem Aluminiumfunken (ultraviolettes Licht) und deren Umwandlung in Farbzentren beobachtet worden.

Elektronenentfernung (Halogenüberschuß). Zur Herstellung eines Halogenüberschusses in Alkalihalogenidkristallen werden diese einige Stunden bei hoher Temperatur dem entsprechenden Halogendampf von etwa 20 Atm. Druck ausgesetzt (E. MOLLWO (97)). Nach Abschrecken der Kristalle ist eine Verfärbung mit einer breiten Absorption im ultravioletten Durchlässigkeitsbereich eingetreten; sie besitzt zwei Maxima, deren energetische Differenz nahezu gleich der zweier bestimmter Energiezustände des freien Jodatoms ist. Sie reicht z. B. für KJ bis in das sichtbare Spektralgebiet hinein: der Kristall ist gelb geworden. Das Absorptionsspektrum zeigt die Absorption eingebauter Jodteilchen in dem KJ-Kristall. Es scheint wenigstens so zu sein. Denn auf welche Weise gelangt ein Halogenüberschuß in den Kristall? Eine normale Diffusion des Halogens in den Kristall hinein ist keineswegs schuld daran. Die Antwort gibt analog zur Farbzentrenbildung ein elektrischer Versuch. An einen gelben KJ-Kristall mit Jodüberschuß wird ein elektrisches Feld von etwa 220 Volt/cm gelegt und der Kristall auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt. In wenigen Sekunden verschwindet die vom überschüssigen Jod herrührende gelbe Farbe durch Abwanderung nach der Kathode zu: wir haben gesehen, daß bei Bildung der Alkalimetallfarbzentren die Farbwolke aus der Kathode austritt. Neutrales Jod kann natürlich im elektrischen Felde nicht wandern. Der Mechanismus beruht auf der sog. „Elektronenersatzleitung“. Die bei hoher Temperatur vorhandenen Jodatome borgen sich von ihrem in Richtung der Kathode benachbarten Jodion



ein Elektron. Dadurch wird die Rolle beider Bausteine nur vertauscht. Es sieht nur so aus, als ob der gelbe Jodgehalt selbst im Kristall im elektrischen Felde wandern könnte. In Wirklichkeit pflanzt sich nur ein „Elektronenmangel“ nach der Kathode hin fort, die Elektronen nachliefert. Der Elektronenmangel entsteht dadurch, daß die Jodatome Elektronen einfangen (Elektronenaffinität!) und so wieder zu farblosen Ionen werden. Der Versuch überzeugt, daß in einem Alkalihalogenidkristall ein neutraler Halogenüberschuß erzeugt werden kann, ohne daß eine Diffusion des Halogens selbst dazu erforderlich ist. Es ist auch gelungen (s. O. STASIW (41: Anm. auf S. 6), Halogene aus einer spitzen Anode in einen Alkalihalogenidkristall hineindiffundieren zu lassen. Das zeigt noch viel eindrucksvoller, daß eine Halogendiffusion in die Alkalihalogenidkristalle auf einer Elektronendiffusion aus ihnen beruht. Es ist sehr wohl denkbar, daß sich diese neuartigen physikalischen Erkenntnisse auch z. B. auf das natürliche blaue Steinsalz anwenden lassen; dessen ultraviolette Absorptionsbande bedarf ja noch der Aufklärung, sie könnte Chloratomen angehören.

### Kristalle mit Zusätzen und Einwanderung von Elektronen

Nach den Ausführungen des vorhergehenden Abschnittes werden nun die physikalisch-chemischen Vorgänge verständlich, die dann auftreten, wenn Elektronen in Alkalihalogenidkristalle mit Fremdbeimengungen einwandern.

Beim Zusatz fremder Kationen (Tl, Pb, Cu, Ag) erscheinen, wie wir gesehen haben, im Ultravioletten neue Absorptionsbanden, die der „Lösung“ von Spuren eines Schwermetallhalogenids in einem Alkalihalogenidkristall im einfachsten Falle der Tl- und Pb-Zusätze zuzuschreiben sind. Läßt man in diese Phosphore Elektronen aus einer spitzen Kathode eintreten oder durch das additive Färbungsverfahren thermisch in sie hineindiffundieren, so ist in den so vorbehandelten Kristallen von den charakteristischen Absorptionsbanden nichts mehr zu erkennen; die Erregung einer Lichtemission ist auch nicht mehr möglich. Statt dessen treten im langwelligen Ultraviolett und im sichtbaren Spektralgebiet ganz neue, teils scharfe, teils verwaschene Absorptionsspektren auf. Das hat Fräulein M. BLAU (98) an NaCl- und KCl-Phosphoren mit Ag-, Cu-, Tl- und Pb-Zusatz untersucht. Der Ag-Zusatz gibt in NaCl und KCl ein in wesentlichen Zügen übereinstimmendes Spektrum, dasselbe gilt in verstärktem Maße für den Cu-Zusatz. Bei Tl- und Pb-Zusatz zeigen die neuen Spektren weniger charakteristische Merkmale. Schaubilder der Spektren sind in der Arbeit von Fräulein M. BLAU wiedergegeben. In ihnen fehlen die sonst bei Elektroneneinwanderung entstehenden Banden der Farbzentren. Jedoch kann man sie dadurch erzeugen, daß man z. B. einen Tl-haltigen Kristall bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt



und dann abschreckt. Erwärmt man wieder oder bestrahlt ihn mit der Wellenlänge des Bandenmaximums der Farbzentren im elektrischen Felde, so bilden sich die neuen Banden zurück. Dieser Elektronenaustausch wird wohl mit den verschiedenen Ionisierungsspannungen des Thalliums und der Alkalimetalle in Zusammenhang stehen. Zur Deutung der neuen Banden ist die Annahme berechtigt, daß sie neutralen Metallatomen im Zustande feinsten Verteilung zuzuordnen sind. So scheidet sich z. B. im  $\text{KCl-TlCl}$ -Phosphor neutrales Thallium nach der Gleichung:  $\text{TlCl} + \text{K}$  (als Farbzentrum)  $= \text{KCl} + \text{Ti}$  aus. Der Kristall verfärbt sich dabei braun. Das entsprechende Spektrum gehört wohl wenigstens teilweise dem neutralen Thalliumatom im  $\text{KCl}$ -Kristall an (vgl. dazu die kürzlich erschienene Arbeit von O. STASIV (41)); ultramikroskopische Beobachtungen zeigen die Anwesenheit kolloidaler Teilchen. Das ursprüngliche Absorptionsspektrum der Phosphore läßt sich erst durch Erhitzen der Kristalle in Halogendampf wieder erzeugen, d. h. durch einen mit „Elektronenentfernung“ verknüpften Vorgang.

Bei Anwesenheit fremder komplexer Anionen sind die Vorgänge bei Elektroneneinwanderung verwickelter, weil neben physikalisch-chemischen photochemische Reaktionen stattfinden. Man sagt, die Kristalle werden durch den Einbau der Fremdkörper und die Einführung der Elektronen „sensibilisiert“. Die verschiedenen Einflüsse sind also voneinander zu trennen. Wir haben gesehen, daß jene Zusätze zunächst im ultravioletten und im ultraroten Durchlässigkeitsbereich der Grundstoffe Absorptionen hervorrufen. Bei Einstrahlen von Licht dieser Banden geschieht nichts, was optisch zu erfassen wäre. Dieses Bild verändert sich aber durch Elektroneneinwanderung wesentlich. Das sei an einem von A.-D. v. LÜPKE (91) beschriebenen Beispiel erläutert: Man setzt dem Schmelzfluß von  $\text{KCl}$  eine winzige Menge — 0,01—0,1 Mol-% —  $\text{KNO}_3$  zu. Dann läßt man in den Kristall im elektrischen Felde Elektronen in geeigneter Menge bei hoher Temperatur einwandern und schreckt den Kristall hinterher auf Zimmertemperatur ab. Dadurch entstehen im Ultravioletten statt der alten Bande zwei neue Absorptionsbanden, und es verschwinden nach K. KORTH (40) die beiden Banden im Ultraroten. Im Kristall treten zahllose feine Bläschen von freiem Stickstoff auf. Bei der Elektroneneinwanderung bilden sich Kaliumfarbzentren, die aber sogleich chemisch mit dem Kaliumnitratzusatz nach folgender Beziehung reagieren können:  $10 \text{ K (als Farbzentrum)} + 2 \text{ KNO}_3 = 6 \text{ K}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Es kann demnach sein, daß die beiden neuen Banden dem  $\text{K}_2\text{O}$  angehören. Jetzt kommt eine wichtige Ergänzung: Als Folge der „Sensibilisierung“ ruft Einstrahlen von Licht in die beiden Banden Verfärbung des Kristalls hervor. Das Spektrum wird dabei teilweise abgebaut und dafür entstehen photochemisch wieder Farbzentren (atomar verteiltes Kalium), die sich durch ihre Absorptionsbande im

sichtbaren Spektralgebiet bemerkbar machen. Das Schema der Wandlung würde folgendes sein:  $2 K_2O + h\nu = K_2O_2 + 2 K = K_2O_2 + 2 \text{ Farbzentren}$ . Schon durch Sonnenlicht läßt sich ein solcher KCl-Kristall tief violett verfärben. Über die Ausbeuten, die bei diesem Beispiel langwelliger „photochemischer Sensibilisierung“ zu erzielen sind, und ihre Temperaturabhängigkeit unterrichtet eine Arbeit von R. HILSCH und R. W. POHL (93).

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn man einem KCl-Kristall KCN zusetzt und dann Elektronen einwandern läßt. Die vor der Einwanderung beobachteten Absorptionen verändern sich dabei in ähnlicher Weise wie bei  $NO_3$ -Zusatz. Es treten nach K. KORTH (40) im Ultravioletten genau die gleichen Banden auf; es bildet sich wahrscheinlich wieder  $K_2O$  durch Reaktion von atomarem Kalium mit Kaliumzyanat. Gleichzeitig werden im Ultraroten die OCN-Banden abgebaut. Der OCN-Komplex wird zerstört, als Folge erscheint eine neue, dem  $CO_3$ -Komplex angehörende Bande bei  $7,00 \mu$ . Die Elektronen lassen sich aus dem Kristall bei  $650^\circ C$  mit einem Feld entgegengesetzter Richtung wieder herausziehen, so daß die ultraviolette und die ultraroten Ausgangsbanden wieder erscheinen; dabei nimmt allerdings die  $CO_3$ -Bande zu. Im Gegensatz dazu läßt sich nach A.-D. v. LÜPKE (91) die Sensibilisierung nicht wieder rückgängig machen, die z. B. in KCl mit  $NO_3$ -Zusatz durch Elektroneneinwanderung erzielt wird. Das ist so zu verstehen, daß keine wanderungsfähigen Elektronen zu erhalten sind, weil im Gleichgewichtszustand bei hoher Temperatur keine neutralen Kaliumatome vorhanden sind, und bei Zimmertemperatur ist überhaupt nichts zu erwarten. Die Aufhebung der Sensibilisierung gelingt erst durch die Einwirkung von Halogendampf, wie ganz neue Versuche zeigen. Nach R. HILSCH (5) wird z. B. das lichtempfindliche  $K_2O$  in einem KBr-Kristall durch Bromdampf nach folgender Beziehung umgesetzt:  $2K_2O + 2Br_2 = 4KBr + O_2$ . Die Sauerstoffausscheidung bewirkt eine weitere Trübung des Kristalls, weil sich nunmehr zu den vorhandenen Stickstoffbläschen Sauerstoffbläschen gesellen.

Die Ausführungen dieses Abschnittes mögen gezeigt haben, wie die neu entdeckte Erscheinung der Elektroneneinwanderung in Alkalihalogenidkristalle einem ein weiteres Mittel in die Hand gibt, unbekannte Absorptionen und Verfärbungen auch bei natürlichen Kristallen einer Aufklärung entgegenzuführen.

### Einwanderung fremder Ionen

In diesem letzten Abschnitt soll noch die Einwanderung fremder Ionen in Alkalihalogenidkristalle zur Sprache kommen. Wenn ein derartiger Vorgang mit einer Elektroneneinwanderung verbunden wird, so treten durch Neutralisation Verfärbungen auf. Solche Unter-

suchungen sind zwar erst begonnen worden, es lohnt sich aber doch schon, auf sie im vorliegenden Bericht hinzuweisen und einzugehen.

P. LUKIRSKY, S. ŠČUKAREFF und Fräulein O. TRAPESNIKOFF (99) haben bei der Untersuchung der Elektrolyse von Steinsalzeinkristallen die Beobachtung gemacht, daß aus einer kupfernen Anode Kupferionen in den Kristall einwandern und hinterher eine kirschfarbene Schicht von Kupferatomen sichtbar wird. Das ist lange vor der Kenntnis der Elektroneneinwanderung und der auch durch sie verursachten Farbzentrenbildung gewesen. A. v. HIPPEL (100) hat nun kürzlich den Gegenstand aufgegriffen und die Kupferioneneinwanderung mit einer Elektroneneinwanderung dadurch verbunden, daß er als Elektroden angespitzte Kupferdrähte gewählt hat. Die Einwanderung gelingt natürlich nur bei hoher Temperatur und Spannung (500—600° C; 800 Volt): bei Zimmertemperatur sind die Alkalihalogenidkristalle Isolatoren. Aus der eingehenden Beschreibung seiner zahlreichen Versuche sind folgende Einzelheiten bemerkenswert: Beim NaCl bricht aus der Kathode eine kirschrote Farbwolke — es sind die Farbzentren, die bei der hohen Temperatur nicht gelblich, sondern rötlich erscheinen — gegen die Anode vor, vor der sich ein rubinroter Schutzring ausbildet; bei Umpolen bleibt der rote Farbpilz an der alten Anode ortsfest bestehen, die Elektronenwolke in Form der Na-Farbzentren läßt sich mit scharfer Hinterfront zurückziehen. Kühlt man schnell ab, so zeigt der Kristall die bekannte gelbbraune Verfärbung, während die Anodenkappen unverändert rubinrot bis grellrot erscheinen. Es wandern Kupferionen aus der Anode in das Steinsalz ein und bilden einen Mischkristall, dessen Wachsen an der geänderten Ultraviolettabsorption (vgl. A. SMAKULA (26)) zu verfolgen ist. Der Elektroneneinbruch dagegen entwickelt die Grenze und Ausdehnung des Mischkristallgebietes im Sichtbaren und fixiert es gleichzeitig, indem sich die Kupferionen infolge ihrer höheren Ionisierungsspannung neutralisieren und ortsfeste Störstellen bilden. Daher ist deren Farbe weitgehend temperaturunempfindlich, während die Farbzentrenabsorption, wie hier ausführlich dargestellt, sich mit sinkender Temperatur nach kürzeren Wellen verschiebt, weil sie dem ungestörten Kristall angehört und voll mit der Wärmeschwingung des Gitters gekoppelt ist. Bei längerer Elektrolyse treten auch noch andere Farbtöne — lila, rosa bis blau hinauf — auf, die eine Koagulation des Cu andeuten können. In natürlichem Steinsalz ist außerdem gelegentlich eine fleckige grüne Absorption durch Elektronenentwicklung hervorgerufen worden, die anscheinend einer Verunreinigung (Mg?) angehört, wenn Überlagerungen der Absorptionsänderungen bei Koagulation der Zentren nicht in Frage kommen. Im KCl liegen die Verhältnisse ähnlich. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Kupferionen ist größer, sie werden durch die Elektronen in roter Farbe entwickelt und fixiert. Versuche mit



KBr, KJ und RbBr bringen etwas Neues: Im KBr wandern bei  $440^{\circ}\text{C}$  Kupferionen in den Kristall aus der Anode ein als langsam vordringende, sichtbare rotbraune Wolke, die keine Entwicklung durch Elektronen erfordert. Bei  $250^{\circ}\text{C}$  ausgeführt, verläuft der Versuch ganz anders. Die Elektrolyse bleibt farblos, bis sich plötzlich aus der Kathode mit großer Geschwindigkeit braune Wolken entwickeln, gefolgt von den blauen Wolken der Farbzentren. Im KJ dringen nach unsichtbarer Elektrolyse aus der Kathode rote flammenartige Wolken gegen die Anode vor, wobei blaue Farbzentrenwolken versuchen, sich an ihnen vorbei zu schieben, um aber dann wieder zu zergehen. Auch im RbBr wächst aus der Kathode eine rostrote Färbung heraus. Zur Erklärung der Erscheinung im KBr ist zu sagen, daß die Kupferionen aus der Anode stammen und offensichtlich in zwei verschiedenen Modifikationen im Kristall wandern. Bei tieferer Temperatur ist eine langsam vordringende Verbindung stabil, die sich im Sichtbaren durch eine Absorption bemerkbar macht ( $\text{CuBr}_2$ ?). Bei höherer Temperatur tritt eine sehr viel schneller wandernde Form mit einer Absorption im Ultravioletten auf ( $\text{CuBr}$ ?). Im zweiten Fall haben die Kupferionen den ganzen Kristall durchdrungen, ehe die Elektronenemission der Kathode einsetzt. Die Elektronen werden sofort zum Anfärben der Kupferionen verwendet. Im NaF ist keine Mischkristalleinwanderung des Kupfers möglich. Wir fassen zusammen: Es lassen sich bei höheren Temperaturen in Alkalihalogenidkristallen auch Absorptionen im Sichtbaren und Ultravioletten verfolgen, die Ionen- und Elektroneneinwanderung verursachen, und damit öffnet sich ein neues, elektrochemisch gerichtetes Arbeitsfeld.

### Schlußbemerkungen

Die Alkalihalogenidkristalle haben — das ist wohl deutlich geworden — trotz ihres einfachen Gitters als „Realkristalle“ Eigenschaften, die immerfort Veränderungen veranlassen, wenn Korpuskeln,  $\gamma$ - und Röntgenstrahlen, Licht, Wärme und Druck auf sie einwirken. Erst das Zusammenwirken der in Betracht kommenden physikalischen Untersuchungsverfahren ermöglicht es, die Vorgänge zu entwirren und zu erklären. Das Bild erscheint noch verwickelter, wenn fremde Teilchen und Gruppen eingebaut werden. Jedoch sind die Ergebnisse der Forschung schon so vollkommen und die gesammelten Erkenntnisse so weitgehend, daß es gewiß berechtigt ist, sie auf andere natürliche Kristalle, besonders die Edelsteine, zu übertragen. Das ist wohl auch schon mit Erfolg geschehen.

Der Aufsatz ist auf Anregung von Herrn Prof K. CHUDOBA, Bonn, entstanden, dem der Verf. an dieser Stelle seinen herzlichsten Dank für die freundliche Aufnahme in dem von ihm geleiteten Institut wiederholen möchte.



## Literaturverzeichnis

(Die Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit)

1. KYROPOULOS, S., Ein Verfahren zur Herstellung großer Kristalle. *Z. f. anorg. u. allg. Chem.* 1926, Bd. 154, S. 308—313.
2. KORTH, K., Dispersionsmessungen an Kaliumbromid und Kaliumjodid im Ultraroten. *Z. f. Phys.* 1933, Bd. 84, S. 677—685; Kristallzüchtung: S. 678/679.
3. POHL, R. W., Zum optischen Nachweis eines Vitamines. *Naturwissensch.* 1927, Jg. 15, S. 433—438 (vgl. Liste 11 der Firma Spindler & Hoyer G. m. b. H., Göttingen: „Doppel-Monochromator für Untersuchungen im sichtbaren und ultravioletten Lichtbereich nach Dr. R. HILSCH“).
4. HILSCH, R. u. POHL, R. W., Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet. *Z. f. Phys.* 1930, Bd. 59, S. 812—819; Vakuum-Doppelmonochromator: S. 812—814.
5. HILSCH, R., Die Ergebnisse physikalischer Untersuchungen an Alkalihalogenidkristallen. *Angew. Chem.* 1936, Bd. 49, S. 69—73.
6. —, Der Elektronenstoß an Kristallschichten zum Nachweis optischer Energiestufen. *Z. f. Phys.* 1932, Bd. 77, S. 427—436.
7. BAUER, G., Absolutwerte der optischen Absorptionskonstanten von Alkalihalogenidkristallen im Gebiet ihrer ultravioletten Eigenfrequenzen. *Ann. d. Phys.* 1934, V, Bd. 19, S. 434—464.
8. KUBILITZKY, A., Einige optische Konstanten von Alkalihalogenidkristallen. *Ann. d. Phys.* 1934, V, Bd. 20, S. 793—808.
9. HILSCH, R. u. POHL, R. W., Die in Luft meßbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide. *Z. f. Phys.* 1929, Bd. 57, S. 145—153.
10. TOMASCHEK, R., Optik und Elektronik fester und flüssiger Stoffe. 1. Physik i. regelm. Ber. 1934, Jg. 2, S. 33—46; bes. S. 38—40: Abschn. I, Abs. 4. Mit Elektronenübergang verknüpfte Spektren.
11. BORN, M., Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide. *Z. f. Phys.* 1932, Bd. 79, S. 62—68.
12. RUBENS, H., *Berliner Ber.* 1915, S. 4, Tab. I.
13. CZERNY, M., Messungen am Steinsalz im Ultraroten zur Prüfung der Dispersionstheorie. *Z. f. Phys.* 1930, Bd. 65, S. 600—631.
14. BARNES, R. BOWLING u. CZERNY, M., Messungen am NaCl und KCl im Spektralbereich ihrer ultraroten Eigenschwingungen. *Z. f. Phys.* 1931, Bd. 72, S. 447—461.
15. BORN, M. u. BLACKMAN, A., Über die Feinstruktur der Reststrahlen. *Z. f. Phys.* 1933, Bd. 85, S. 551—558.
16. BARNES, R. BOWLING, Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle. *Z. f. Phys.* 1932, Bd. 75, S. 723—734.
17. BORN, M., Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle. *Z. f. Phys.* 1932, Bd. 76, S. 559—560.
18. GYULAI, Z., Die Dispersion einiger Alkalihalogenide im Ultravioletten. *Z. f. Phys.* 1927, Bd. 46, S. 80—87.
19. CARTWRIGHT, C. H. u. CZERNY, M., Dispersionsmessungen am NaCl im langwelligen Ultrarot. *Z. f. Phys.* 1933, Bd. 85, S. 269—277.
20. MENTZEL, A., Untersuchung des Absorptionsverlaufes von KCl und KBr auf der kurzwelligen Seite ihrer ultraroten Eigenschwingung. *Z. f. Phys.* 1934, Bd. 88, S. 178—196.
21. HILSCH, R., Über die ultraviolette Absorption einfach gebauter Kristalle. *Z. f. Phys.* 1927, Bd. 44, S. 421—430.
22. —, Die Absorptionsspektren einiger Alkali-Halogenid-Phosphore mit Tl- und Pb-Zusatz. *Z. f. Phys.* 1927, Bd. 44, S. 860—870.

23. FORRÓ, MAGDALENE, Über die Absorptionsspektren von sechs weiteren Alkalihalogenidphosphoren mit Tl-Zusatz. Z. f. Phys. 1929, Bd. 58, S. 613—618.
24. HILSCH, R. u. POHL, R. W., Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle. Z. f. Phys. 1928, Bd. 48, S. 384—396.
25. KOCH, W., Über Absorption und Dispersion von Alkalihalogenidphosphoren von bekanntem Fremdionengehalt. Z. f. Phys. 1930, Bd. 59, S. 378—385.
26. SMAKULA, A., Einige Absorptionsspektren von Alkalihalogenidphosphoren mit Silber und Kupfer als wirksamen Metallen. Z. f. Phys. 1927, Bd. 45, S. 1—12.
27. KÖHLER, J., Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Steinsalzkristalle. IV. Dichtebestimmungen an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz. Z. f. Phys. 1932, Bd. 78, S. 375—382.
28. MACMAHON, A. M., Zur Kenntnis der Alkalihalogenidphosphore mit Kupferzusatz. Z. f. Phys. 1928, Bd. 52, S. 336—341.
29. FORRÓ, MAGDALENE, Über die NaCl-Phosphore mit CuI-Zusatz. Z. f. Phys. 1929, Bd. 56, S. 235—243.
30. LORENZ, H., Zur Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden in Alkalihalogenidphosphoren. Z. f. Phys. 1928, Bd. 46, S. 558—567.
31. FORRÓ, MAGDALENE, Über die Absorptionsspektren einiger Alkalihalogenidphosphore bei hohen Temperaturen. Z. f. Phys. 1929, Bd. 56, S. 534—543.
32. FESEFELDT, H., Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektren der Alkalihalogenidkristalle. Z. f. Phys. 1930, Bd. 64, S. 623—628.
33. KOCH, W., Über den Fremdionengehalt einiger Alkalihalogenidphosphore. Z. f. Phys. 1929, Bd. 57, S. 638—647.
34. FESEFELDT, H. u. GYULAI, Z., Zur Lichtabsorption in Silber- und Kupferhalogenidkristallen. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1929, S. 226—230.
35. MEYEREN, W. v., Über die Lichtemission einiger Tl-haltiger Alkalihalogenidphosphore. Z. f. Phys. 1930, Bd. 61, S. 321—331.
36. BÜNGER, W., Messung der Lichtemission von Alkalihalogenidphosphoren. Z. f. Phys. 1930, Bd. 66, S. 311—327.
37. BÜNGER, W. u. FLECHSIG, W., Über die Abklingung eines KCl-Phosphors mit TlCl-Zusatz und ihre Temperaturabhängigkeit. Z. f. Phys. 1931, Bd. 67, S. 42—53.
38. — u. —, Über die Auslöschungsverteilung von einigen Alkalihalogenidphosphoren und die Quantenausbeute der Ausleuchtung an einem KCl-Phosphor mit Tl-Zusatz. Z. f. Phys. 1931, Bd. 69, S. 637—653.
39. MASLAKOWEZ, I., Zur Lichtabsorption in Kristallen bei spurenweiser Anwesenheit von Fremdionen. Z. f. Phys. 1928, Bd. 51, S. 696—706.
40. KORTH, K., Ultrarote Absorptionsspektren photochemisch sensibilisierter Alkalihalogenidkristalle. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1935, N. F., Bd. 1, S. 221—227.
41. STASIW, O., Zur Bindung von überschüssigem Kalium in Kaliumhalogenidkristallen. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1936, N. F., Bd. 2, S. 1—7. Siehe auch TARTAKOWSKY, P. u. PODDUBNY, W., Über die Natur der U-Zentren in Alkalihalogenidkristallen. Z. f. Phys. 1935, Bd. 97, S. 765—773.
42. DOELTER, C., Die Farbe des Steinsalzes. Aus C. DOELTER u. H. LEITMEIER, Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 2. Teil, S. 1105—1135. Dresden u. Leipzig 1929.
43. REXER, E., Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. I. Makroskopische Diffusionsbefunde. Z. f. Phys. 1931, Bd. 70, S. 159—187.
44. ARZYBYSCHEW, S., Zur Kinetik der additiven Verfärbung von Alkalihalogeniden. I. Z. f. Phys. 1934, Bd. 88, S. 260—264.

45. CORNU, F., Mineralogische und mineralogenetische Beobachtungen. N. Jb. f. Min., Geol. u. Pal. 1908, Bd. I, S. 22—57.
46. OTTMER, R., Zur Kenntnis der Absorptionsspektren lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide. Z. f. Phys. 1928, Bd. 46, S. 798—813.
47. MOLLWO, E., Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle. Z. f. Phys. 1933, Bd. 85, S. 56—67.
48. SNAKULA, A., Über den Einfluß von Fremdionen auf die photochemischen Vorgänge in Alkalihalogeniden. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1929, S. 110—115.
49. —, Über die Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle durch ultraviolettes Licht. Z. f. Phys. 1930, Bd. 63, S. 762—770.
50. —, Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide. Z. f. Phys. 1930, Bd. 59, S. 603—614.
51. GLASER, G. u. LEHFELDT, W., Der lichtelektrische Primärstrom in Alkalihalogenidkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Konzentration der Farbzentren. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1936, N. F., Bd. 2, S. 91—108. — GLASER, G., Weitere Versuche zum Einfluß der Temperatur auf die lichtelektrischen Primärströme in KBr- und KCl-Kristallen. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1936, N. F., Bd. 2, S. 109—121.
52. SAVOSTIANOWA, M., Über die kolloidale Natur der färbenden Substanz im verfärbten Steinsalz. Z. f. Phys. 1930, Bd. 64, S. 262—278.
53. MIE, G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. Ann. d. Phys. 1908, IV, Bd. 25, S. 377—445.
54. LIERMANN, H. u. REXER, E., Über die Natur des blauen Steinsalzes. Naturwissensch. 1932, Jg. 20, S. 561.
55. GYLLAI, Z., Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkrystallen. Z. f. Phys. 1926, Bd. 35, S. 411—420; Absorptionskurve von blauem bzw. violettem Natursalz: Fig. 1 bzw. Fig. 3.
56. HILSCH, R. u. OTTMER, R., Zur lichtelektrischen Wirkung in natürlichem blauem Steinsalz. Z. f. Phys. 1926, Bd. 39, S. 644—647; Absorptionskurve: Fig. 1 B.
57. MOLLWO, E., Das Absorptionsspektrum photochemisch verfärbter Alkalihalogenidkristalle bei verschiedenen Temperaturen. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1931, S. 236—239.
58. PRZIBRAM, K., Beiträge zur Salzverfärbung. Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 223. Wiener Ber. Math.-nat. Kl. 1928, Abt. IIa, Bd. 137, S. 409—419.
59. MOLLWO, E., Zur additiven Färbung der Alkalihalogenidkristalle. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1932, S. 254—260.
60. SNEKAL, A., Elektrophysik der Festkörper. 1. Physik i. regelm. Ber. 1936, Jg. 4, S. 17—33.
61. PRZIBRAM, K., Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz. IV. Wachstumsgeschwindigkeit und Farbe. Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 346. Wiener Ber. Math.-nat. Kl. 1934, Abt. IIa, Bd. 143, S. 489—497.
62. —, Zur Plastizität und Härte von Alkalihalogenidkristallen. Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 301. Wiener Ber. Math.-nat. Kl. 1932, Abt. IIa, Bd. 141, S. 645—649.
63. —, Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz. II. Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch., Nr. 245. Wiener Ber. Math.-nat. Kl. 1929, Abt. IIa, Bd. 138, S. 781—797.
64. HAHN, O. u. BORN, H.-J., Der Einfluß des Bleigehalts auf die Verfärbungsvorgänge in Chlornatrium und Chlorkalium bei Radiumbestrahlung. Naturwissensch. 1934, Jg. 22, S. 137, 138.
65. PRZIBRAM, K., Zur Lumineszenz und Verfärbung durch Becquerelstrahlen. Wiener Ber. Math.-nat. Kl. 1925, Abt. IIa, Bd. 134, S. 233—253.
66. —, Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. II. Z. f. Phys. 1927, Bd. 41, S. 833—847; Nachtrag: Z. f. Phys. 1927, Bd. 44, S. 542.

67. HELBIG, K., Photochemische Eigenschaften synthetischer Steinsalzkristalle. Rotverschiebung der Färbungs-Absorptionsbande durch plastische Verformung. *Z. f. Phys.* 1934, Bd. 91, S. 573—592.
68. POSER, E., Farbzentren und plastische Verformung von synthetischen Steinsalzkristallen mit Fremdatomen. *Z. f. Phys.* 1934, Bd. 91, S. 593—599.
69. HABERFELD, MAGDALENE, Über die Verfärbung und Entfärbung gepreßter Steinsalzkristalle. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 308. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1933, Abt. IIa, Bd. 142, S. 135—154.
70. REXER, E., Ultraviolett-Absorption und Farbzentrenbildung von Alkalihalogenid-Kristallen. *Phys. Z.* 1935, Bd. 36, S. 602.
71. PRZIBRAM, K., Rekristallisation und blaues Steinsalz. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 297a. *Wiener Anz.* 1932, Nr. 21.
72. —, Rekristallisation und Verfärbung. III. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 300. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1932, Abt. IIa, Bd. 141, S. 639—643.
73. —, Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz. III. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 298. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1932, Abt. IIa, Bd. 141, S. 567—569.
74. PELZ, ST., Zur elektrolytischen Färbung von Alkalihalogenidkristallen. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 284a. *Wiener Anz.* 1931, Nr. 18.
75. PAULI, H., Über die Verfärbung des Natriumchlorids durch Becquerel- und Kathodenstrahlen. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, N. 275. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1931, Abt. IIa, Bd. 140, S. 321—346.
76. PRZIBRAM, K., Rekristallisation und Verfärbung des Steinsalzes. II. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 255. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1930, Abt. IIa, Bd. 139, S. 255—270.
77. ORTNER, G., Zur Rekristallisation von gepreßtem Steinsalz. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 256. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1930, Abt. IIa, Bd. 139, S. 271—274.
78. PRZIBRAM, K., Verfärbung durch Radiumstrahlen und Rekristallisation des Steinsalzes. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 228b. *Wiener Anz.* 1929, Nr. 1.
79. —, Rekristallisation und Verfärbung des Steinsalzes. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 232. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1929, Abt. IIa, Bd. 138, S. 353 bis 362.
80. —, Ein Schema der Verfärbungserscheinungen beim Steinsalz. *Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch.*, Nr. 237. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1929, Abt. IIa, Bd. 138, S. 483—495.
81. —, Über die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1927, Abt. IIa, Bd. 136, S. 43—56.
82. —, Weitere Versuche über die Verfärbung gepreßter Salze. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1927, Abt. IIa, Bd. 136, S. 435—446.
83. ZEKERT, BERTA, Zur Verfärbung des Steinsalzes und des Kunzits durch Becquerelstrahlen. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1927, Abt. IIa, Bd. 136, S. 337—355.
84. PRZIBRAM, K., Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1927, Abt. IIa, Bd. 136, S. 685—688.
85. FRISCH, R., Über die Wirkung von langsamen Kathodenstrahlen auf Steinsalz. *Wiener Ber. Math.-nat. Kl.* 1927, Abt. IIa, Bd. 136, S. 57—64.
86. STASIW, O., Die Farbzentren des latenten Bildes im elektrischen Felde. *Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl.* 1932, S. 261—267.
87. —, Die thermische Diffusion der Farbzentren. *Z. f. techn. Phys.* 1935, Jg. 16, S. 343—346.
88. MOLLWO, E. u. ROOS, W., Zur Messung der Zahl der Farbzentren in Kristallen. *Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl.* 1934, N. F., Bd. 1, S. 107—113.
89. MIESCHER, E., Zur optischen Mengenbestimmung photochemischer Reaktionsprodukte. *Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl.* 1933, S. 329—334.



90. HILSCH, R. u. POHL, R. W., Eine neue Lichtabsorption in Alkalihalogenidkristallen. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1933, S. 322—328.
91. LÜPKE, A.-D. v., Über Sensibilisierung der photochemischen Wirkung in Alkalihalogenidkristallen. Ann. d. Phys. 1934, V, Bd. 21, S. 1—14.
92. HILSCH, R. u. POHL, R. W., Zur Photochemie der Alkalihalogenidkristalle. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1933, S. 406—419.
93. — u. —, Zum photochemischen Elementarprozeß in Alkalihalogenidkristallen. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1934, N. F., Bd. 1, S. 115—127.
94. — u. —, Die Quantenausbeute bei der Bildung von Farbzentren bei KBr-Kristallen. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1935, N. F., Bd. 1, S. 209—214.
95. HILSCH, R., Thermische Bildung von Farbzentren und deren Lebensdauer. Z. f. techn. Phys. 1935, Jg. 16, S. 341—343.
96. ARZYBYSCHEW, S., MILKOVSKAJA, L. u. SAVOSTIANOWA, M., Über den Einfluß der Belichtung auf Bildung bzw. Zerfall des Natrium-Kolloids im Steinsalz. Compt. rend. acad. sci. URSS. 1934, Bd. 4, S. 382—389 (russ. u. deutsch).
97. MOLLWO, E., Sichtbare Elektronen-Ersatzleitung in Alkalijodidkristallen. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1935, N. F., Bd. 1, S. 215—220.
98. BLAU, MARIETTA, Eine neue Fremdabsorption in Alkalihalogenidkristallen. Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. 1933, S. 401—405.
99. LUKURSKY, P., ŠČUKAREFF, S. u. TRAPESNIKOFF, Erl. O., Die Elektrolyse der Kristalle. Z. f. Phys. 1925, Bd. 31, S. 524—533.
100. HIPPEL, A. v., Elektrolyse, Dendritenwachstum und Durchschlag in den Alkalihalogenidkristallen. Z. f. Phys. 1936, Bd. 98, S. 580—596.

# Die anomalen Mischkristalle

Von

H. Seifert,

Berlin

Mit 24 Abbildungen im Text

## Teil II

### Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einführung . . . . .	325
A. Statik der regelmäßigen Verwachsungen (orientierten Aufwachsungen) verschiedener Kristallarten . . . . .	326
1. Kontinuumsmorphologische Gesetzmäßigkeiten . . . . .	326
2. Kristallstrukturelle Eigenschaften regelmäßiger Verwachsungen (statische Theorie) . . . . .	329
a) Heteropolare Kristallgitter . . . . .	330
b) Metallische und Atomgitter . . . . .	341
3. Besondere morphologische Erscheinungen . . . . .	343
B. Übersicht über Ergebnisse aus der Grenzflächenphysik und -chemie (Adsorptionen) . . . . .	349
1. Einleitung und Begründung . . . . .	349
2. Allgemeine Gesichtspunkte . . . . .	350
3. Gasadsorption . . . . .	358
4. Adsorption aus Lösungen, insbesondere von Ionen an heteropolaren Gittern . . . . .	369
5. „Aktive Stellen (Zentren)“ . . . . .	387
C. Kristallographische Anmerkungen zum Studium der Adsorptionsercheinungen. Allgemeine Folgerungen für den Zusammenhang der beiden Erscheinungsbereiche . . . . .	393
D. Zur Dynamik und Kinetik regelmäßiger Verwachsungen . . . . .	404
1. Keimbildungskatalyse an Grenzflächen . . . . .	404
2. Keimwirkungskatalyse an Grenzflächen . . . . .	409
3. Aktive Stellen in ihrer besonderen Auswirkung . . . . .	413
4. Zur Kinetik des Auswachsens einer Adsorptionsschicht: Zustand der Kontaktschicht von Verwachsungen . . . . .	417
5. Weitere Betrachtungen zur Dynamik von Verwachsungen . . . . .	424
6. Besondere Beobachtungen an heteropolaren Kristallen . . . . .	435
a) Über eine Aufwachsung von $\text{NH}_4\text{J}$ auf Glimmer . . . . .	435
b) Orientierungsfragen; „eindimensionale Strukturanalogie“ . . . . .	437
E. Schriftenverzeichnis . . . . .	447

## Zur Einführung

Im ersten Teil wurde das Wesen gewöhnlicher Mischkristalle zusammengefaßt dargestellt. Über neue Arbeiten, die nicht mehr berücksichtigt werden konnten oder seitdem erschienen, könnte bereits wieder ein ganz stattlicher Nachtrag geschrieben werden. Alles Wesentliche zu unserem Thema ist aber gesagt. Strukturelle und wachstums-kinetische Überlegungen mußten vornehmlich und breiter behandelt werden. Dort lag auch der Schwerpunkt des in neuester Zeit Erarbeiteten. Sie liefern aber auch die wesentlichen Verknüpfungspunkte zu den Gegenständen des eigentlichen Themas, und insofern enthält der Teil I eine wesentliche Vorarbeit für alles Nachfolgende und bedeutet mehr als eine bloß erweiterte Einleitung.

Die kristallchemischen Grundlagen echter Mischkristallbildung lassen sich dahin zusammenfassen, daß die beteiligten Komponenten, seien sie unter Umständen auch nur vorstellungsmäßig als chemische Individuen konstruiert, eine „dreidimensionale Strukturanalogie“ besitzen. Die verschiedenen Bindungszustände erfordern dabei z. T. besondere, vorläufig nur empirische Regeln. Der Grad ihrer Verwandtschaft und damit das Ausmaß der Mischkristallbildung, gemessen an der relativen Konzentration bei konstanten äußeren Bedingungen, wie auch deren Änderung sind abhängig vom Grad der Strukturanalogie. Für den heteropolaren Bindungstypus hatten die theoretischen Entwicklungen I. N. STRANSKIS, unterstützt durch gewisse experimentelle Erfahrungen, für alle über den einfachen, valenzmäßigen Ionenersatz hinausgehenden Fälle einen in molekularen Dimensionen inhomogenen Aufbau der Mischkristalle als möglich oder gar notwendig aufgezeigt. Die dreidimensionale Strukturanalogie ist hier, so kann man sagen, wachstumsphysikalisch zurückgeschraubt auf die „zweidimensionale Strukturanalogie“ der „vollständigen“ Wachstumsflächen solcher Ionenkristalle.

Hier braucht der gedankliche Faden nur fortgesponnen zu werden, um den Satz „natura non facit saltum“ erneut unter Beweis zu stellen. Die nächstliegende Frage ist die nach dem Ablauf analoger Wachstumsexperimente für eine singuläre „zweidimensionale Strukturanalogie“. Damit ist die Brücke geschlagen zu den komplizierteren Wachstumsgebilden, die den Hauptgegenstand der weiteren Arbeit bilden und für deren kristallgenetische Erscheinungsform die Vorstufe in den bekannteren regelmäßigen Verwachsungen zu sehen ist.

Der vorliegende II. Teil enthält eine Zusammenstellung über deren Gesetzmäßigkeiten und eine Behandlung der Adsorptionserscheinungen als Vorstufe von Kristallwachstumsprozessen.

## A. Statik der regelmässigen Verwachsungen (orientierten Aufwachsungen) verschiedener Kristallarten

### 1. Kontinuumsmorphologische Gesetzmäßigkeiten

Makroskopische Verwachsungen zweier verschiedener Kristallarten, für die ein einfaches kristallonomisches Gesetz der gegenseitigen räumlichen Orientierung wie bei Zwillingen angegeben werden kann, sind aus dem Mineralreich seit langem bekannt. Immer findet man bei ihnen mindestens den Parallelismus je einer morphologisch wichtigen Kristallfläche und je einer morphologisch wichtigen Kristallkante in diesen Flächen. Als berühmtes und anscheinend auch zuerst entdecktes Beispiel (1817) sei die Verwachsung von Staurolith mit Cyanit genannt (Abb. 1). Das Verwachsungsgesetz ist anzugeben als  $(100)_C \parallel (010)_{St}$ ,  $[001]_C \parallel [001]_{St}$ . Die Art der Verwachsung der beiden ist sowohl eine einfache gegen-

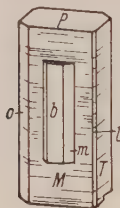


Abb. 1. Regelmäßige Verwachsung von Cyanit und Staurolith;  $b = (010)_{St}$ ,  $M = (100)_C$ .

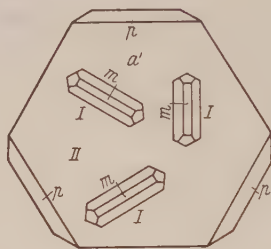


Abb. 2. Regelmäßige Aufwachsung von Rutil auf Eisenglanz; I. Rutil ( $m=100$ ), II. Eisenglanz ( $a' = 0001$ ).

seitige Aufwachsung als auch vollkommene Umwachsung und (teilweise lamellare) Durchwachsung. — Allgemein findet man die Teilnehmer einer solchen regelmäßigen Verwachsung nach den im Gesetz angegebenen Flächen als völlig ebenen Flächen ohne Knicke, ohne Krümmungen verwachsen.

Daß auf Grund vorgegebener Symmetrie die eine Kristallart eines solchen Paares in mehreren gleichberechtigten Stellungen in bezug auf die andere auftreten kann, braucht kaum betont zu werden. Als Beispiel sei an das nicht minder berühmte Paar Eisenglanz-Rutil (BREITHAUPT 1836) erinnert. Verbreitet sind in allen Sammlungen die prächtigen Aufwachsungen zahlreicher großer und kleiner Rutilnadeln und -prismen auf den Eisenglanztafeln vom Piz Cavradi (St. Gotthard) in anscheinend drei gleichberechtigten Stellungen (Abb. 2), für die immer angegeben wurde  $(100)_R \parallel (0001)_E$ ,  $[001]_R \parallel [10\bar{1}0]_E$ , obwohl mehrfach auf gewisse auffällige, konstante Abweichungen der beiden genannten Kantenrichtungen aufmerksam gemacht war.



O. MÜGGE (107) sagte, daß bei Aufwachsungen wohl der Symmetrie der Fläche, nicht aber der des unterliegenden Kristalls Genüge geleistet sei. Das erscheint heute selbstverständlich. Aber gewisse Symmetrieüberlegungen sind dennoch von Wert. Man überzeugt sich leicht, daß die Angabe des Parallelismus je einer Fläche und je einer Kante in diesen nicht eindeutig ist für die räumliche Orientierung der ganzen Kristallkörper zueinander. Im allgemeinsten Fall sind dann noch der Zahl nach vier Stellungen des aufgewachsenen Gitters zu dem Trägergitter möglich, die sich je nach der Symmetrie der beiden Flächenarten, die zu Verwachsungsebenen werden, verringern. Beispielsweise muß man für die Aufwachsung von Arsenolith auf gediegen Arsen außer dem Gesetz

$$(111) // (0001), [1\bar{1}0] // [0001^*10\bar{1}1]$$

noch angeben, daß die stumpfen genannten Kanten beider Kristallarten nach derselben Seite gewendet sind, um der Erfahrungstatsache gerecht zu werden, daß nur diese eine Stellung beobachtet wird. Die Erklärung der Erscheinung muß dann strukturell versucht werden. Rein geometrisch (kontinuumsmorphologisch) gesprochen, wird dieser Fall von O. MÜGGE (a. a. O., S. 445) so erklärt, daß die Zwillingstellung zur beobachteten Stellung ausbleibt, weil sie „durch die Symmetrie der überwachsenen Fläche nicht gefordert wird“. Charakteristisch ist das Verhalten des Albits gegenüber dem Orthoklas. Er erscheint auf dessen Basis der Flächensymmetrie entsprechend in Zwillingen nach (010), auf den Prismenflächen dagegen meist (von mir gesperrt) in einfachen Kristallen.

In diesem Sinne ist bei der Verwachsung von Cyanit und Staurolith auch nur eine Stellung der Staurolithstengel auf der vorderen Querfläche (100) vorhanden: umgekehrt sind allerdings bei der Einwachsung von Cyanitlamellen in Staurolith mit Sicherheit keine Zwillinge des Cyanit nach (100) oder [001] bekannt (O. MÜGGE, a. a. O.). — Ein sehr lehrreiches Beispiel bietet auch die schon recht komplizierte Aufwachsung von Baryt auf Witherit, wie sie O. MÜGGE (a. a. O., Nr. 49 der Liste) genauestens beschreibt. — An derartige Symmetriebetrachtungen hatte O. MÜGGE seiner Zeit geistreiche Schlüsse geknüpft, denen zufolge unter Umständen auf einen primären oder sekundären Charakter einer Auf- bzw. Einwachsung geschlossen werden kann. Daß dies nicht immer stimmt, bemerkten wohl mit Recht K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (I, 91) in ihrer späteren kritischen Durchsicht des Materials.

Häufiger ereignet es sich bei den regelmäßigen Verwachsungen zweier Kristallarten nach je einer Fläche, daß dann eine Anzahl anderer Kristallflächen der Lage nach auch sehr angenähert ineinanderfallen. Das ist nicht nur in Fällen wie  $\text{CaCO}_3$   $\text{NaNO}_3$  oder bei den Feldspäten so. Gleiche Beobachtungen habe ich z. B. bei der

Aufwachsung von  $\text{PbCl}_2$  auf prismatischen Flächen von Phosgenit (unveröffentlicht) gemacht; ebenso ist dies bei den strukturellen Beziehungen für die beiden Salze  $\text{KClO}_3$  und  $\text{KMnO}_4$  (H. E. BUCKLEY (22)) der Fall. Die Folge dieser Erscheinung ist, daß auch auf jenen anderen Flächen für sich dann meist eine orientierte Verwachsung nach einem ein wenig abweichenden Gesetz zu erzielen ist. Dies kann für Mischkristallisation aus gemeinsamer Lösung zu recht interessanten Erscheinungen führen, die nach eigenen noch unveröffentlichten Untersuchungen am System  $\text{KClO}_3$ — $\text{KMnO}_4$  in anderem Zusammenhange strukturell noch eingehender besprochen werden.

Setzt man in solchen Fällen das Wachstum einer Kristallart B so lange fort, bis kontinuierliche Schichten den unlöslichen „Träger“-kristall A bedecken und sich auch seitlich ausdehnen und den ganzen Kristall A umhüllen, so stoßen solche im Raum nur angenähert parallel orientierte Teile zusammen und haben somit gegeneinander eine gewisse „Fehlorientierung“. Geschieht dies im Kugelversuch, wie M. SETTELE (150) es für Salpeter auf Kalkspat ausführte, so ist der schließlich daraus hervorgehende große B-Kristall mit einem A-Kern mit Zonen von Spannungen auf Grund derartiger Stoßlinien durchzogen. Bei genügender Feinheit des Ausgangskorns der Kugeloberfläche kann wohl ein kontinuierlicher Übergang der Teile vorgetäuscht werden. Die Erscheinungen sind völlig analog den in Teil I, S. 61 für echte Mischkristallbildung beschriebenen (Zonarbau), für die A. JOHNSEN so bemerkenswerte Folgerungen hinsichtlich der allgemeinen kristallmorphologischen Erscheinungen zog. Ganz besonders sei hier noch einmal an derartige Wachstumserscheinungen bei Feldspäten erinnert.

Es kann sogar vorkommen, daß eine Kristallart auf der gleichen Trägerfläche einer anderen mit völlig verschiedenen Gesetzen orientiert aufwächst. Ein solcher Fall ist für KCl auf Muskovit S. 337 kurz beschrieben. Kristallonomisch streng genommen sind auch in Fällen wie den Aufwachsungen auf Glimmer infolge der Pseudosymmetrie der Verwachsungsfläche mehrere verschiedene Gesetze vorhanden, deren Unterscheidung sich jedoch wegen der Kleinheit der Kristalle und der geringen auftretenden Winkeldifferenzen experimentell gar nicht feststellen läßt.

Man hat oft von einer Trachtbeeinflussung bei einer gesetzmäßigen Auf- oder Einwachsung gesprochen. In der Tat gelingt es, einige derartige Feststellungen zu machen. So führte schon O. MÜGGE (a. a. O. S. 388) nach G. LINCK das folgende Beispiel als besonders auffällig an. Wenn Turmalin in Glimmer eingewachsen vorkommt, so kann er zwei Orientierungen besitzen, deren eine weniger gewöhnliche, sofern man die Beobachtungen als richtig unterstellt, hier interessiert. Der Turmalin ist taflig nach (0001) und mit dieser Fläche parallel

der Basis des Glimmers eingebaut, zugleich mit  $[10\bar{1}0]$  parallel den Linien der Druckfigur. Vielfach handelt es sich aber nur um Verzerrungen, die ganz allgemein als ein Tafligwerden nach der Berührungsfläche zu beschreiben sind. Es ist dies nur eine Folge der Wachstumsbedingungen, der besonderen Art der Stoffzufuhr, die die Keimbildung auch nach ihrer Form und das weitere Wachstum dieser Keime beeinflußt. Diese Beeinflussung ist im Sinne der kinematischen Wachstumstheorie so aufzufassen, daß der Aufwachsfläche eine für sie ungewöhnlich günstige Wachstumsgeschwindigkeit erteilt wird. Diese Gunst der Verhältnisse muß unter sonst gleichen Bedingungen um so mehr verschwinden, je größer die Kristalle werden. Bei mikroskopischen Einwachsungen kommt es nie dazu, bei vergrößernden Aufwachsungen sehr häufig auch nicht. A. JOHNSEN (68) übertrieb ein wenig, wenn er sagte, die Formbeeinflussung gälte nur so lange, als die Dicke der Tafel — er behandelte das Beispiel der Aufwachsung von KJ auf Glimmer — noch von „molekularer Größenordnung“ sei. Aber er maß die Randflächen der kleinen trigonalen Gebilde bei dieser Aufwachsung als Würfelflächen, während L. FRANKENHEIM, der diese Verwachsung entdeckt hatte (1836), sie als flache Oktaeder beschrieb und selbst O. MÜGGE (106) dies noch sehr viel später wiederholte, als er die Versuche systematisch aufnahm und neben den „mikroskopischen Oktaederchen“ vielfach Wachstumsformen von trigonalem Umriß erhielt, sofern Orientierung vorhanden war. JOHNSEN zeigte experimentell, daß die winzigen Keimkriställchen, Tafeln (111) mit Randflächen (100) gemäß der Abbildung 7, in übersättigter wässriger Lösung, aus der ohne Glimmer reine Würfel auskristallisieren, schnell zu Würfeln auswachsen; dies geschieht „unbeeinflußt vom Glimmer“, wegen der normalerweise relativ großen W.G. der 111-Fläche mit  $\frac{v_o}{v_w} > \sqrt{3}$ . „bis zum völligen Verschwinden der Oktaederfläche“.

## 2. Kristallstrukturelle Eigenschaften regelmäßiger Verwachsungen (statische Theorie)

Das immerhin schon ziemlich reichhaltige Tatsachenmaterial, dessen Zusammenfassung zwecks Erzielung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten schon einmal von O. MÜGGE (1903) erfolgreich und unter Entwicklung weitschauender Gesichtspunkte (107) versucht war, konnte zu einer allgemeinen genetischen Theorie erst dann erfolgreich führen, nachdem die röntgenographische Kristallstrukturerforschung eingesetzt hatte. Sie lehrte bestimmte Kristallstrukturen kennen und ermöglichte deren Vergleich; zugleich mit den Fortschritten der Atomphysik bahnte sie eine rationelle moderne Kristallchemie an und führte zur Erkenntnis von Verwandtschaftsbeziehungen von Kristallstrukturen und gittermäßiger Zusammenhänge, die Vorstufen der Erkenntnis wie die



„topischen Parameter“ überflüssig machen. Systematische Untersuchungen an einfach zusammengesetzten, künstlichen Kristallarten und deren Verwachsungen insbesondere ermöglichten einen schrittweisen Aufbau in der Erkenntnis der Ursachen solcher Verwachsungen, die dann an den meist viel komplizierter aufgebauten natürlichen Kristallarten nachgeprüft werden konnten. Wenn zwar heute noch keine volle Übereinstimmung der Meinungen in den Einzelheiten erzielt ist, so kann doch schon trotz mancher Lücken von einer gefestigten Theorie gesprochen werden. Auf Unterschiede in der Formulierung der Ergebnisse wird an geeigneter Stelle aufmerksam zu machen sein.

### a) Heteropolare Kristallgitter

Um das Prinzip kurz darzulegen, gehen wir von ganz einfachen Beispielen aus, wie sie durch die umfangreichen experimentellen Studien von L. ROYER (129) zunächst an ionistisch aufgebauten Kristallen in überaus übersichtlicher Weise geliefert wurden. Eine nicht immer durchführbare, zweckmäßige experimentelle Vereinfachung bedeutet dabei die Wahl einer mindestens sehr schwer löslichen Kristallart als „Trägerkristall“, auf dem eine in übersättigter, meist wässriger Lösung befindliche Kristallart zur Aufwachsung gebracht wird („Epitaxie“ nach ROYER, von  $\epsilon\pi\iota$  = auf,  $\tau\acute{\alpha}\xi\iota\varsigma$  = Anordnung). Daß frische, nicht „gealterte“ Oberflächen zweckmäßig sind, sei hier als wichtig betont. Bei solchen Oberflächen strahlen gewissermaßen die „Restvalenzen“ der in den obersten Gitterebenen gelegenen Atome bzw. Ionen wahrhaft „unabgesättigt“ in den Außenraum aus, wohingegen die Alterung Absättigung durch Adsorption irgendwelcher Fremdatome bedeutet, die mit großer Wahrscheinlichkeit nur zum geringsten Teil verdrängt zu werden vermögen<sup>1)</sup> (vgl. Kapitel B).

<sup>1)</sup> Daß alte von frischen Spaltflächen sich stark unterscheiden, wußte vom Glimmer schon P. RIESS (Pogg. Ann. 1846). Z. B. wird ein aufgeladenes Elektroskop bei Berührung mit einer frischen Spaltfläche entladen, mit einer gealterten nicht. Das Altern einer Glimmeroberfläche hat auch J. G. STRACHAN (157) verfolgt, einmal durch Messungen der Änderung eines Fotostroms eines frisch gespaltenen Blättchens in Luft und in Vakuum, das elektrostatisch auf 1500 Volt (im Vakuum 240 Volt), aufgeladen war; dabei fiel die Emission von  $10 \cdot 10^{-13}$  Amp. auf  $2 \cdot 10^{-13}$  Amp. (im Vakuum  $< 2 \cdot 10^{-13}$  Amp.). Ferner untersuchte er die Widerstandszunahme im Vakuum, dann in Wasserdampf und Luft. Im Vakuum ergab sich keine, im Dampf war der Widerstand nach einer Woche auf den dreifachen, in Luft in einem Tage auf den zehnfachen Wert gestiegen. Die Erklärung des ersten Effekts sah STRACHAN in Adsorption von Luft, die der zweiten in Verunreinigungen aus der Atmosphäre. — Auch die Haftfähigkeit solcher Oberflächen wird durch Altern außerordentlich herabgesetzt (J. M. MACAULAY (100)).

G. TAMMANN (165) gab demgegenüber einmal der Auffassung den Vorzug, daß sich durch das Spalten Trümmer von Atomkomplexen auf den frischen Flächen vorfinden, die als Kondensationskerne Wasser anziehen und sie so leitend machen. Das Altern ist dann ein Vorgang der Sammlung bei Verdunsten des Wassers. Daß Be-



Am besten erhält man in diesem Sinne „frische“ Oberflächen in Gestalt guter Spaltflächen, die erst unmittelbar vor dem Versuch erzeugt werden und vor Beschmutzung besonders sorgfältig zu bewahren sind. Die Verwendung der gleichen Kristallflächen als Wachstumsflächen entbehrt demgegenüber bereits größtenteils jeden Erfolges; man kann sie für den positiven Ausfall eines Experiments geeignet machen, „aktivieren“, indem man chemisch angreifende Stoffe eine geringe Schicht abätzen läßt und nach anschließendem Abspülen in heißem Wasser oder Alkohol und schnellem Trocknen sofort den Versuch einleitet.

Bringt man so z. B. auf eine frische Spaltfläche von Bleiglanz einen Tropfen einer übersättigten Lösung von Natriumbromid und läßt diesen eindunsten, so kann man, insbesondere bei höherer Temperatur<sup>1)</sup>, eine gesetzmäßige Anordnung kleiner Würfelchen dieses Salzes beobachten derart, daß diese mit einer ihrer Würfelflächen parallel und zum Trägerkristall insgesamt „achsenparallel“ aufliegen. Das Verwachsungsgesetz lautet demnach

$$(001) // (001)', [100] // [100]'.$$

Ersetzt man die Lösung durch eine solche von Ammoniumbromid, so beobachtet man gleichfalls eine gesetzmäßige Auflagerung der entstandenen Würfel dieses Salzes. Doch erscheinen sie sämtlich um  $45^\circ$  gedreht, so daß das Gesetz der Verwachsung hier ist

$$(001 // (001)', [110] // [100]'$$

Den Grund dafür, daß die Aufwachsung in der beobachteten verschiedenartigen Weise erfolgt, wollen wir mit ROYER zunächst in der Struktur der verwachsenen Flächen sehen. In Abb. 3 sind die ebenen Netze der Spaltfläche von Bleiglanz und der Würfelflächen der aufwachsenden Salze gezeichnet. Man erkennt: Alle besitzen eine dem Typ nach gleiche und in den Dimensionen sehr ähnliche quadratische Gittermasche. Es ist nämlich:

$$\text{PbS: } d_{100} = 5,93 \text{ \AA} \quad \text{NaBr: } d_{100} = 5,96 \text{ \AA} \quad \text{NHBr: } d_{110} = 5,73 \text{ \AA}.$$

Der Strukturtypus der vollständigen Netze der Verwachsungsflächen aber muß offenbar nicht unbedingt gleich sein. Es ist hinreichend, wenn „quasi-ident“, „zur Koinzidenz zu bringende“ Netze, von einerlei Art von Bauelement besetzt, vorhanden sind. Das Verhalten der Halogenide gegen Bleiglanz hätten wir daher auch oder gar besser mit der um  $45^\circ$  gedrehten, kleineren quadratischen Gittermasche von  $3,98 (4,05) \text{ \AA} \sim 4,19 \text{ \AA}$  begründen können. Daß bei der Koinzidenz der

spülen mit Wasser eine frische Spaltfläche unmittelbar in den gealterten Zustand versetzt und Wasser beim ersten Berieseln mehr Glimmersubstanz gelöst entzieht als bei allen folgenden, bei denen diese Menge gleichbleibend ist, konnte als Stütze dieser Auffassung angesehen werden.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 408.

Netze überzählige Elemente, etwa wie im vorliegenden Fall durch Zentrierung einer Gittermasche, vorhanden sind, scheint unerheblich. Sehr schön belehrt hierüber z. B. die auch von ROYER beobachtete Aufwachsung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  auf (110) von  $\text{NaCl}$  mit  $(110) \parallel (110)'$ ,  $[110] \parallel [001]'$ . Die Abb. 4 zeigt hier sogar eine verschiedene Art der Verteilung überzähliger, für die Verwachsung nicht mitbestimmender Ionen. — Weiter sind sogar Fälle bekannt, in denen nicht einfache Gittermaschen zweier Verwachsungsteilhaber quasiident und koinzidierend im bisherigen Sinne sind, sondern von der einen erst ein Multiplum einer solchen, wie das nach ROYER bei dem Paar  $\text{KCl}-\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$  der Fall ist.

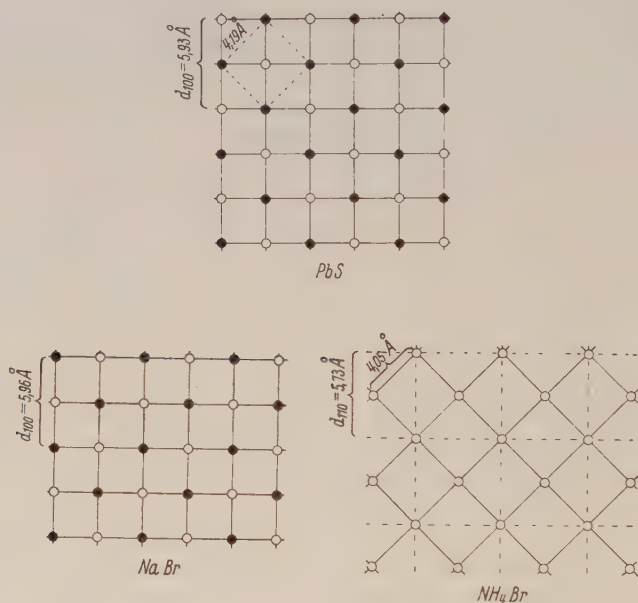


Abb. 3. Netzebenen (001) von Bleiglanz (oben) und von NaBr und  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

Die genannte hinreichende Bedingung ist jedoch auch eine notwendige. Sehr einleuchtend zeigt sich diese Forderung in dem Mißlingen einer Aufwachsung von Natriumbromid auf Periklas. Der Gitterparameter von  $[100]$  des Halogenids entspricht innerhalb der Fehlergrenzen genau dem von  $[110]$  des Oxyds (Abb. 5). In dieser kleinsten Gittermasche ergibt Natriumbromid schachbrettartige Verteilung positiver und negativer Ladungen;  $\text{MgO}$  dagegen hat gleiche Ladungen in den Ecken der Masche, abgesehen von einer polar geladenen Zentrierung. Zwar sind multiple Netze denkbar, die in dem bisher erläuterten Sinn zur Koinzidenz zu bringen wären, von gleicher Eckenbesetzung. Doch kommen dann auch immer gleichzeitig an

Zwischenplätzen entgegengesetzt geladene Ionen aufeinander zu liegen. Dies ist bei den Aufwuchsprozessen solcher Ionengitter offenbar aus elektrostatischen Gründen nicht möglich. Die Annahme hat viel für sich, daß dieser Tatbestand den tieferen Grund für das Versagen einer Aufwachsung darstellt. Dies wird später näher zu überlegen sein.

Der Begriff „quasi-ident“ bedarf einer näheren Auslegung. Es genügt nach dieser Erfahrung offenbar eine gewisse Ähnlichkeit ebener Netze für das Zustandekommen einer gesetzmäßigen Verwachsung. Über das Maß der Ähnlichkeit unterrichten systematische Aufwuchsversuche, wie sie L. ROYER ausgeführt hat, an ganzen Gruppen

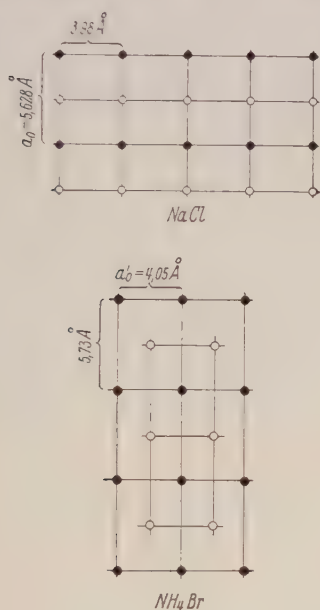


Abb. 4. Netzebenen (110) von NaCl und NH<sub>4</sub>Br.

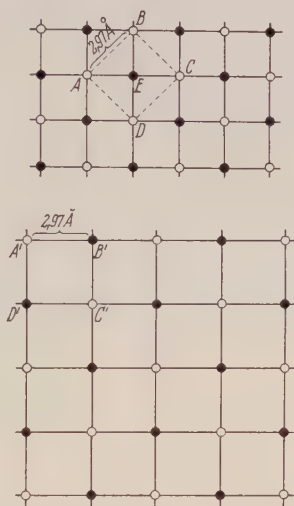


Abb. 5. Netzebenen (001) von MgO (oben) und von NaBr (unten).

von Kristallarten von gleichem Bau und Strukturtypus und nur abweichenden Gitterdimensionen, m. a. W. (I, S. 123)<sup>1)</sup> von zu Mischkristallbildung befähigten isomorphen Substanzen. Die ohne weitere Erläuterung verständliche Abb. 6 (nach L. ROYER, a. a. O., Fig. 1) zeigt das Ergebnis schematisch für die Versuchsreihe, die sich an unser erstes Beispiel anschließt, die Aufwachsung von Alkalihalogeniden AB auf einer Spaltfläche (001) von Bleiglanz, sowie einige weitere analoge. Erweitert man diese Erfahrung und

<sup>1)</sup> Mit I, S. 123 ist stets der Text der S. 123 des I. Teils des Berichts in Bd. 19 (1935) gemeint. Dagegen bezieht sich etwa I, 90 auf Nr. 90 des dortigen Schriftenverzeichnisses.

dehnt die Versuche auf sämtliche Alkalihalogenide vom NaCl- und CsCl-Typus untereinander aus, so erhält man das nachfolgende Schema nach L. ROYER (mit gewissen Abänderungen gegenüber einer solchen Tabelle schon bei TH. V. BARKER (2)). Man gewinnt auch hier ein „Toleranzintervall“, ausdrückbar in prozentischer Abweichung von der Gitterkonstanten des Trägerkristalls. Dabei ist die Bestimmung nach dem Ausfall des Experiments eine rein statistische Angelegenheit. Mit wachsendem Abstand der in Frage kommenden Parameterwerte der maßgeblichen Gitterlinien in

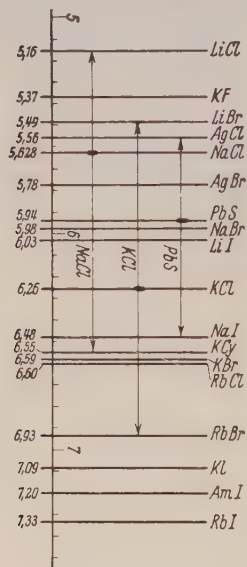


Abb. 6. Toleranzintervalle für die regelmäßigen Aufwachsungen der Alkalihalogenide auf PbS, NaCl, KCl. (G. FRIEDEL (24\*) nach L. ROYER.)

den Verwachsungsebenen wird der Prozentsatz orientiert angelagerter Kriställchen immer kleiner. Die Güte der Aufwachsung ist um so „besser“, d. h. sie ist um so vollkommener, um so häufiger, je näher einander diese Parameterwerte zahlenmäßig liegen<sup>1)</sup>.

Auch hier ist das Toleranzintervall vorläufig eine empirische Angelegenheit. Es hängt in noch nicht exakt angebbarer Weise ab von den Ioneneigenschaften, wie sie auch die Kristallgitter bestimmen (Teil I). Über Änderungen in der Abhängigkeit von äußeren Bedingungen soll später berichtet werden, da die hierüber angestellten Untersuchungen gewisse Ausblicke eröffnen, die über die „Statik“ hinausführen.

Vergleicht man aber die bei regelmäßigen Aufwachsungen festgestellte Toleranz mit den für eine dreidimensionale Verwachsung, eine Mischkristallbildung ermittelten Zahlen, so ist zu sagen, daß sie allgemein gegenüber der letzteren vergrößert erscheint. Dies entspricht auch der Erwartung auf Grund gewisser theoretischer Vorstellungen über die Dynamik des Vorgangs (vgl. später).

Vertieft wird die Erkenntnis durch Fälle wie die folgenden. Es sind klassische Beispiele, schon FRANKENHEIM (1836) bekannt und seitdem häufig Gegenstand einer jedoch nie erschöpfenden Untersuchung, nämlich die Aufwachsung von Natronsalpeter auf Kalkspat und der Alkalihalogenide auf Mineralien der Glimmerfamilie, vor allem Muskovit. Auch wären zu nennen die Aufwachsungen der Alkaliperchlorat-

<sup>1)</sup> Einander widersprechende Angaben über den Erfolg oder den Mißerfolg hinsichtlich der Orientierung eines bestimmt gewählten Paares beruhen demnach wesentlich darauf, daß man sich ungefähr an den Grenzen des bisher nur empirisch ermittelbaren Toleranzintervalls befindet.



	a =	Typus NaCl								Typus CsCl	
		NaCl	KCl	KBr	RbCl	RbBr	KJ	NH <sub>4</sub> J	RbJ	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> Br
		5,63 Å	6,26 Å	6,59 Å	6,60 Å	6,85 Å	7,10 Å	7,20 Å	7,32 Å	3,86 Å	3,99 Å
NaF	4,62 Å	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LiCl	5,14 „	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KF	5,35 „	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LiBr	5,49 „	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	5,63 „	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
RbF	5,70 „	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
NaBr	5,95 „	+	?	+	?	—	?	—	?	?	—
CsF	6,03 „	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—
LiJ	6,06 „	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
KCl	6,26 „	+	+	?	+	?	—	—	—	—	?
NaJ	6,46 „	—	?	?	?	?	+	—	—	—	—
KBr	6,59 „	—	?	+	?	+	+	+	+	?	—
RbCl	6,60 „	—	+	?	+	?	+	—	—	—	—
RbBr	6,85 „	—	?	+	?	+	+	+	+	—	—
KJ	7,10 „	—	—	—	+	+	+	?	+	—	—
NH <sub>4</sub> J	7,20 „	—	—	+	—	+	?	+	?	—	—
RbJ	7,32 „	—	—	+	—	+	+	?	+	—	—
NH <sub>4</sub> Cl	3,86 Å	—	—	?	—	—	—	—	—	+	?
NH <sub>4</sub> Br	3,99 „	—	?	?	—	—	?	—	—	?	+
CsCl	4,12 „	—	—	?	—	—	—	—	—	+	+
CsBr	4,29 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CsJ	4,56 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

familie auf Kristallen der Schwerspatgruppe, deren eine schon früher Gegenstand von Überlegungen auf Grund von Experimenten mit anderen Absichten war (Teil I, BII 3).

Für die Aufwachsung von Natronsalpeter auf dem isostrukturellen Kalkspat (vgl. Teil I, BII 3), die nicht nur durch Verdunsten eines Tropfens Lösung oder durch völliges Eintauchen eines Trägerkristalls mit frischen Spaltflächen in sich abkühlende übersättigte Lösung gelingt, sondern auch durch Benetzung solcher Flächen mit schnell homogen erstarrenden Tropfen von Salpeterschmelze (A. JOHNSON (1, 54)), hat man heute das exakte Gesetz zu schreiben (100) (100), [010] [010]. Die Daten der folgenden Tabelle nach L. ROYER sollen zeigen, daß es bei einer derartigen Aufwachsung mehr auf die Dimensionen als die (affine) Form der Gittermasche ankommt: m. a. W. die Gitterlinien („Bausteinketten“) sind anscheinend das maßgebende Element in den Verwachsungsflächen. Obwohl nämlich der

Polkantenwinkel  $\alpha$  des Salpeters von dem des Kalkspats am stärksten abweicht, gelingt dennoch hier die Aufwachsung am besten, wenn nicht, wenigstens eindeutig, überhaupt allein<sup>1)</sup>.

	Polkanten- winkel $\alpha$	Abstand zweier entgegengesetzt geladener Ionen auf [100]	Kleinster Abstand zweier Ionen in (111) $\perp$ $A_3$	$\Delta\alpha$ (gemessen gegen $\text{NaNO}_3$ )
Natronsalpeter	102° 42'	3,30 Å	5,15 Å	—
Kalkspat	101° 55'	3,21 "	4,98 "	— 0° 47'
Dolomit	102° 53'	3,08 "	4,84 "	+ 0° 11'
Eisenspat	103° 4'	3,01 "	4,74 "	+ 0° 22'
Manganspat	102° 50'	3,02 "	4,72 "	+ 0° 8'
Magnesit	103° 21'	2,95 "	4,63 "	+ 0° 39'
Zinkspat	103° 28'	2,97 "	4,66 "	+ 0° 46'

Man kann hier zwei Stellungen der aufgewachsenen Kriställchen von Salpeter beobachten, je nachdem welcher Polkante des Kalkspat-rhomboeders ein solches von  $\text{NaNO}_3$  mit einer seiner Polkanten sich parallel legt. Beide Stellungen liegen spiegelbildlich zueinander in bezug auf die zur Auflagerungsfläche senkrechte Spiegelebene des Trägerkristalls.

Damit wäre eine ältere verbreitete Anschauung für das Verwachsungsgesetz in diesen und ähnlichen Fällen abgelehnt, der zufolge die Symmetrie der Komponenten irgendwie bestimmend hereinspielen sollte. Beispielsweise sollten danach die Rhomboeder von Salpeter so auf der Spaltfläche des Kalkspats liegen, daß die Symmetrieebenen der beiden ebenen Netze parallel gerichtet sind: dann gäbe es natürlich nur eine einzige Aufwachsstellung. Es ist dies gewissermaßen für das Zweidimensionale die Anwendung der schon in Teil I, S. 163 behandelten und nach A. JOHNSEN abgelehnten Auffassung von der Verwachsung von Zonen abweichender chemischer Zusammensetzung bei Schichtkristallen. — Wie aber gerade hier eine vertiefte Anschauung vom Verwachsungsmechanismus zu einer geänderten Stellungnahme führen kann, werden wir später sehen.

Analog ist die orientierte Aufwachsung der regulären Alkalihalogenuide auf Mineralien der Glimmerfamilie zu deuten. Die genannten Salze besitzen ein trigonales Netz in ihren Oktaederflächen, die Glimmer ein pseudohexagonales Netz in ihren Spaltflächen (001). Entsprechend beobachtet man die orientierte Auflagerung kleiner

<sup>1)</sup> Es ist eigenartig, daß ROYER entgegen STRANSKI (Teil I) und M. SETTELE (150) bei Kalkspat allein eine orientierte Aufwachsung des Salpeters erhalten haben will. Eine scheinbare Ausnahme, eine einzige positive Beobachtung an einem Zinkspat von Altenberg, wo zudem die Aufwachsung an ganz wenigen, diskreten Bereichen allein stattfand, wurde von ROYER angesichts des analytischen Befundes (3,5%  $\text{CaCO}_3$ ) durch eine Art perthitischer Einwachsung von Kalkspat in diesem Spat zu erklären versucht. M. SETTELE war erfolgreich auch mit Eisenspat-Dolomit-Manganspat, doch mit abnehmender Häufigkeit, zwar nicht ganz nach der ROYERSchen Reihe.

Würfelchen der Salze mit ihrer Oktaederfläche, zugleich nach dieser Fläche abgeplattet, auf Glimmerspaltflächen. Das genaue Verwachsungsgesetz ist durch das exakte Zusammenfallen des bestimmenden und wichtigen Parameters in der dichtesten Gitterlinie vorgeschrieben und lautet dementsprechend  $(111) \parallel (001)_{\text{Gl}}$ ,  $[110] \parallel [100]_{\text{Gl}}$ <sup>1)</sup>; die Daten für das Paar Kaliumjodid-Muskovit sind beispielsweise

$$d_{110} = 4,98_{\text{Å}}; d'_{100} = 5,15_{\text{Å}}.$$

Daß auch hier zwei Orientierungen der aufwachsenden Kriställchen möglich sind, leuchtet ohne weiteres ein (Abb. 7). So kann Zwillingsbildung durch Aufwachsung „induziert“ werden; Verwachsungsebene des Zwillings ist  $(112) \parallel (010)_{\text{Gl}}$ , Zwillingsachse  $[112] \parallel [010]_{\text{Gl}}$ . Die Besprechung den früheren völlig analoger Experimentalreihen, um die Beziehung zwischen Güte einer Aufwachsung und Parameterdifferenz festzustellen für die Glimmerfamilie einerseits, die Halogenide andererseits, möge hier unterbleiben; das Ergebnis ist völlig das gleiche. Die gleichen Verhältnisse liegen vor bei den Aufwachsungen von Salzen des Typus  $\text{RPF}_6$  auf der Spaltfläche von Glimmern (146). Diese gleichfalls in Würfeln auftretenden, kubisch kristallisierenden Alkalisalze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure von W. LANGE (89) bieten vollständig das gleiche kristallonomische Bild wie die Alkalihalogenide (Abb. 8).

Es genügt, neben die Werte des pseudohexagonalen Netzes zentrierter Rechtecke von Muskovit die Parameterwerte für  $d_{110}$  des trigonalen Netzes, wie sie jedes flächenzentrierte Teilgitter dieser Strukturen, also auch die  $\text{F}^-$  in (111) besitzt, zu schreiben (146)<sup>2)</sup>:

$$\begin{array}{ll} a_0 = 5,25_{\text{Å}} & \text{KPF}_6: d = 5,49_{\text{Å}} \\ b_0 = 8,92_{\text{Å}} & \text{NH}_4\text{PF}_6: d = 5,60_{\text{Å}} \\ & \text{CsPF}_6: d = 5,80_{\text{Å}}. \end{array}$$

Es bedarf keiner besonderen Hervorhebung, daß, sofern eine engere kristallchemische Verwandtschaft zweier Kristallarten vorliegt, auch die orientierten Verwachsungen sich enger und reichhaltiger gestalten. So ist die Möglichkeit einer Aufwachsung des

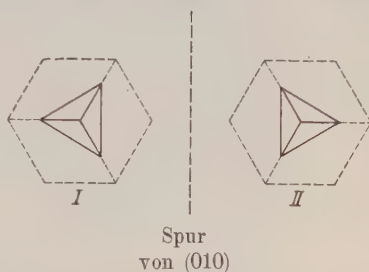


Abb. 7. Aufwachsung der Alkalihalogenide auf (001) von Muskovit, schematisch. (G. FRIEDEL (24\*)).

<sup>1)</sup> Sei nebenbei erwähnt, daß es je nach der Gestaltung der speziellen Parameter hier sogar noch zu einem zweiten Typus der Verwachsung kommen kann mit  $[110] \parallel [010]_{\text{Gl}}$ ; er ist beobachtet bei Kaliumchlorid auf Muskovit, indem

$$\frac{1}{2} [0 \cdot 1 \cdot 0]_{\text{Gl}} = 4,46_{\text{Å}} \sim d_{110} = \frac{a}{2} \sqrt{2} = 4,42_{\text{Å}}.$$

<sup>2)</sup> Vgl. auch L. ROYER, Compt. rend. 191, 1346; 1930.

Salpeters auf Kalkspat bei der großen Ähnlichkeit der Parameterwerte auch auf anderen Netzebenen außer den Spaltflächen mit Erfolg gegeben. L. ROYER (129) erzielte sie auch auf der Basis, auf Prismenflächen und auf dem Skalenoeder  $\{21\bar{3}1\}^1$ . Für die beiden letzteren lassen sich wieder die folgenden quasi-identen Gittermaschen angeben

$$\text{CaCO}_3 : 4,98 \times 4,26 \text{ \AA}^2 \text{ und } \text{CaCO}_3 : 4,26 \times 3,21 \text{ \AA}^2 \cdot \sin 63^\circ 43'$$

$$\text{NaNO}_3 : 5,15 \times 4,19 \text{ \AA}^2 \text{ und } \text{NaNO}_3 : 4,19 \times 3,28 \text{ \AA}^2 \cdot \sin 64^\circ 50'$$

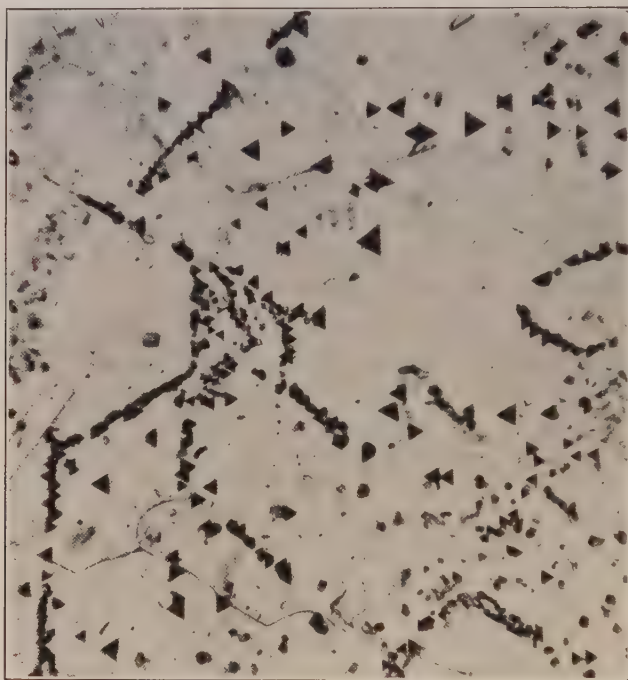


Abb. 8. Regelmäßige Aufwachsung von  $\text{KPF}_6$  auf (001) von Muskovit.  
(Phot. SEIFERT.)

Daß das gleiche, genannte Verwachsungsgesetz beispielsweise auch durch Aufwachsungen von  $\text{NaCl}$  auf anderen Flächenarten von  $\text{KCl}$  wie  $\{210\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  bestätigt werden konnte (vgl. die Tafelfiguren 1 und 2 bei ROYER, a. a. O.), nimmt nicht weiter wunder. Hier gibt es in allen Gitterebenen das notwendige zweidimensionale, quasi-identen

<sup>1)</sup> Ein Mißerfolg dieser Aufwachsungen bei älteren Versuchen von TH. V. BARKER wurde nicht eindeutig auf Erscheinungen der Oberflächenspannung zurückgeführt. Wässrige Lösung benetzt aber jedenfalls den Kalkspat schlecht. ROYER half sich mit Alkohol als Lösungsmittel. Über hierher gehörige Fragen vgl. auch unter „Dynamik“.



Netz gleicher Ionenbelegung. Daß eine solche Aufwachsung aus anderen Gründen (Tracht, verunreinigte Wachstumsfläche) praktisch oft nicht oder nur sehr schwer beobachtbar ist, ist eine andere Frage.

Indem wir an die Ergebnisse von Teil I über Mischkristallbildung anknüpfen, stellen wir fest: Kristallarten mit dreidimensionaler Struktur-analogie, die infolgedessen innerhalb der angegebenen Toleranzintervalle für die Gitterparameter Mischkristalle zu bilden vermögen, können auf allen ihren Flächenarten gegenseitig orientierte Aufwachsungen geben.

Aber auch da, wo diese Mischkristallbildung nicht mehr möglich ist, findet man auf Grund der kristallchemischen Verwandtschaft noch bis zu einem weitgehenden Maße eine regelmäßige Aufwachsung auf Grund der gekennzeichneten zweidimensionalen Struktur-analogie. F. RIXNE (127) hat einmal der Nichtmischbarkeit von KCl und NaCl bei gewöhnlicher Temperatur dieses wenigstens noch bestehende Richtvermögen des oberflächlichen Feldes lehrhaft gegenüber gestellt.

In diesen Tatbeständen prägt sich das aus, was die regelmäßigen Verwachsungen seit langem als eine „Vorstufe der Mischkristallbildung“ kennzeichnen ließ<sup>1)</sup>. Daß dann umgekehrt ein Paar wie PbS-NaBr oder  $\text{CaCO}_3\text{-NaNO}_3$ , wenn nur die Bildungsbedingungen (Druck, Temperatur) entsprechend gewählt werden könnten, Mischkristalle zu bilden imstande ist, ist eine hieraus zwangsläufig folgende und heute nicht mehr ungewohnte Vorstellung, deren Verwirklichung experimentell allerdings oft nur schwierig sein wird (vgl. H. G. GRIMM (7\*)).

Die bisher vermittelten Tatsachen führen zu der für später wichtigen Feststellung, daß an sich die Struktur von Verwachsungsebenen eine sehr verschiedenartige sein kann. Wir finden hierunter alle Typen, einionig besetzte Netzebenen, Netzebenen mit mehreren Ionenarten, sei es in schachbrettartiger Verteilung zweier Ionen wie der der „vollständigen“ Flächen im Sinne STRANSKIS, (100) bei Steinsalz, sei es in anderer wie vom Typus (110) bei Steinsalz usw.

Gehen wir noch etwas näher auf die möglichen Beziehungen der ebenen Netze ein und vergleichen sie mit den Verwandtschaftsgraden der Isomorphie (Teil I, B 3), so kann man die gleichen Grade völlig analog auch hier finden. In den vorgeführten Beispielen haben wir stufenweise alle Typen kennengelernt. Es gab vollständige

<sup>1)</sup> Dies zwingt auch bei der Beurteilung von Beobachtungen zu besonderer Vorsicht. Es ist nicht gleichgültig, ob die benutzte reine Komponente auf einem im benutzten Lösungsmittel gleichfalls löslichen Trägerkristall rein oder als Mischkristall mit diesem aufwächst. Hieraus allein erklären sich z. B. Unterschiede der obigen Tabellen von BARKER und ROYER.

Strukturanalogie der einzelnen Gittermasche. Es gab eine Füllung vakanter Gitterorte, und schließlich spiegeln ROYERS multiple Netze die GOLDSCHMIDTSche polymere Isomorphie wider (hierüber insbesondere K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS, a. a. O.).

Strukturbeziehungen wie die dargelegten sind verantwortlich für die mehr empirisch von O. MÜGGE gefundene Regel, daß zwei Mineralien A und B, die mit einem dritten C regelmäßig verwachsen, auch untereinander regelmäßig verwachsen, und zwar so zueinander orientiert, wie es durch die dritte Art stellungsmäßig vermittelt wird. Daß das Toleranzprinzip diese Regel einschränkt, ist ohne weiteres verständlich. Bei schematischer Anwendung könnte man sonst beliebig ausgedehnte „Verwachsungsketten“ aufstellen, die der Erfahrung nicht standhalten. Ein Beispiel von dem Abbrechen einer solchen Kette scheint nach unveröffentlichten Beobachtungen des Verfassers vorzuliegen für Natronsalpeter-Muskovit-Kaliumperchlorat bzw. Kaliumpermanganat.

Fassen wir die bisher erzielten Ergebnisse für eine allgemeine Theorie der Verwachsungen noch einmal zusammen. Der Verwachsungsmechanismus scheint auf rein geometrische Verhältnisse der Verwachsungsebenen zurückführbar. Irgendeine chemische „Verwandtschaft“ der Kristallarten braucht nicht vorzuliegen. Die Verwandtschaft erstreckt sich vielmehr auf eine rein „zweidimensionale Strukturanalogie“ der Verwachsungsebenen; ihre Symmetrie ist bedeutungslos. In vollkommenem Parallelismus zu den Erscheinungen der „Isomorphie“ (Teil I) zeigen sich dabei eine Anzahl von Unterfällen. Wie die Beispiele lehren, ist es dabei nicht einmal notwendig, daß die verwachsenden Gitterebenen irgendwelche chemischen Elemente gemeinsam haben (Simultanebenen), durch die die Gitterverknüpfung hergestellt ist. Der Trägerkristall bietet dann dem Partner nicht schon wie vorher gewissermaßen einen fertigen Keim zum Weiterwachsen an, sondern in diesem zweiten, im ganzen selteneren Fall<sup>1)</sup> findet allein auf Grund der Netzebenenanalogie eine bloße „Keiminduktion“ des fremden Gitters durch die oberste Netzebene des Trägers statt. Hier ist dann in der Tat sofort einzusehen, daß die Gitterstellen des aufwachsenden Netzes den Ladungssinn haben müssen, den die arteigenen Bausteine, falls sie dort weiterwachsen würden, besitzen. — Das Molekularvolumen der beteiligten Komponenten, von dessen mutmaßlicher Bedeutung im älteren Schrifttum vielfach die Rede war, hat dann ebensowenig eine Bedeutung wie irgendwelche Gitterdaten außerhalb der Verwachsungsebenen.

<sup>1)</sup> Daß die überwiegende Zahl künstlich erzielter regelmäßiger Verwachsungen gerade von dieser Art ist, ist zwar nicht Zufall, doch eine Äußerlichkeit, die aus den geschilderten experimentellen Bedingungen erklärlich wird.

## b) Metallische und Atomgitter

Die bisher geschilderten Ergebnisse experimenteller Untersuchungen sind nur an Salzlösungen im Laboratorium gewonnen. Man sucht die dabei gemachten Erfahrungen zu prüfen durch Beobachtungen an Kristallgittern mit anderem Bindungstypus, deren Benutzung schon versuchstechnischer Schwierigkeiten halber bis dahin weitgehend unterblieb. Dann erst kann man hoffen, zu sicheren und allgemeinen Schlüssen zu gelangen, die tiefer in die Kausalzusammenhänge hineinführen. In dieser Hinsicht kann man die von K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.), etwa gleichzeitig auch von J. W. GRÜNER (55) geleistete Arbeit benutzen, die in der Sichtung des Materials aus dem Mineralreich bestand <sup>1)</sup>.

Grundsätzlich hat die kritische Durchsicht, der bei SPANGENBERG-NEUHAUS die schon genannte umfassende Zusammenstellung von MÜGGE zugrunde lag, durchaus eine Bestätigung der aus ROYERS Versuchen gezogenen Schlüsse gebracht, wie sie ja auch die schon in unserer Darstellung benutzten Erweiterungen der theoretischen Vorstellungen zeitigten. Mangels Unterlagen (ungenügende Angaben über eine Verwachsung, unbekannte Struktur) ließ sich eine Anzahl von Fällen noch nicht eindeutig klären; doch lag nirgends Grund zu der Befürchtung vor, diese möchten die schon gewonnenen Regeln durchbrechen. — Im folgenden sei nur kurz in wenigen Tabellen und, ohne weitere zahlenmäßige Belege vorzuführen, auf einige Ergebnisse hingewiesen. Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden.

Für die folgenden Paare von Mineralien ließen sich Schwefel-Simultanebenen als wahrscheinlichste Form der Verwachsung erkennen — es sind nur solche namhaft gemacht, bei denen die Strukturen beider Teilhaber bekannt waren, wenn auch z. T. nur nach Gitterdimensionen und Translationengruppe —:

Zinkblende-Kupferkies	Zinkblende-Fahlerz
Bleiglanz-Kupferkies	Kupferkies-Fahlerz
Magnetkies-Kupferkies	Bleiglanz-Fahlerz
Bornit-Kupferkies	Kupferglanz-Bornit
Pyrit-Markasit	

Eine Sauerstoff-Simultanebene wird als verantwortlich für eine Verwachsung erkannt bei

Spinell	{	-Eisenglanz	{	Eisenglanz-	} Rutil
(Magnet-		-Ilmenit		Ilmenit-	
eisen)		-Rutil		Korund	
				Augit-Ilmenit	
				Augit-Hornblende	
				Staurolith-Cyanit	
				Andalusit-Sillimanit	
				(? Olivin-Ilmenit)	

<sup>1)</sup> ROYER selbst hatte schon (a. a. O.) einige der wichtigsten Beispiele geprüft.

Simultanebenen metallischer Atome liegen anscheinend vor bei

gediegen Kupfer-Rotkupfererz  
gediegen Silber-Antimonsilber  
gediegen Arsen-Arsenolith;

für das Paar Kalkspat-Aragonit betätigen sich Simultanebenen von Ca, für Miersit-Jodyrit wohl solche von J. POLYMERE, zweidimensionale Strukturanalogie (z. T. mit Füllung vakanter Netzpunkte) erkennen die Forscher u. a. bei den folgenden Paaren

Magnetkies-Markasit	Kobaltglanz-	} Kupferkies
Magnetkies-Pyrit	Pyrit-	
Magnetkies-Bleiglanz	Fahlerz-Pyrit.	

Zu den seltenen Fällen einer bloßen Keiminduktion wie bei dem künstlichen Paar NaBr—PbS sind außer den schon behandelten beispielsweise zu zählen

Jodkalium auf Kalkspat  
Jodkalium-Natriumnitrat  
Alkalihalogenide } auf Glimmer.  
Alkalinitrate }

J. W. GRUNER (55)<sup>1)</sup> hatte etwa zur selben Zeit den Gedanken von Simultanebenen als Grundlage der regelmäßigen Verwachsungen an Erzminerale oxydischer und sulfidischer Natur entwickelt.

Eine sehr lehrreiche Bestätigung der Gesetzmäßigkeiten für den metallischen Bindungstypus sehen wir in der Aufwachsung von hexagonalem Titan auf einen von (110)-Flächen (Ätzflächen) umgebenen, einkristallinen Wolframdraht, zu erzielen durch Niederschlagen aus dem Dampfstrahl auf dem glühenden Draht (E. GÄCKEL (47) nach dem Vorgang von H. FISCHVOIGT und F. KOREF). Theoretisch möglich erscheinen nach Strukturüberlegungen wohl die folgenden Orientierungen:

1)  $(0001)_{\text{Ti}} // (110)_{\text{W}}, [\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{Ti}} // [001]_{\text{W}},$   
zentrierte quasi-identische Rechtecke mit

$$2,97 \times 5,13 \text{ \AA}^2 \sim 3,16 \times 4,47 \text{ \AA}^2.$$

Dann fällt auch (vgl. S. 328) angenähert  $(10\bar{1}2)_{\text{Ti}}$  in  $(100)_{\text{W}}$ , da  $(0001) \wedge (10\bar{1}2) = 42,5^\circ$ ; in diesen Ebenen wäre

$$2,97 \times 6,98 \text{ \AA}^2 \sim 3,16 \times 2 \times 3,16 \text{ \AA}^2,$$

2)  $(10\bar{1}0)_{\text{Ti}} // (110)_{\text{W}}, [\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{Ti}} // [001]_{\text{W}}$   
mit  $2,97 \times 4,72 \text{ \AA}^2 \sim 3,16 \times 4,47 \text{ \AA}^2.$

<sup>1)</sup> Merkwürdigerweise hielt GRUNER eine orientierte Verwachsung von Magnetkies und Pentlandit aus strukturellen Gründen für unwahrscheinlich, obwohl, wie er selbst zeichnet, quasi-identische bzw. multiple Netze beider vorhanden sind. (Vgl. schon (11\*), später H. EHRENBURG (35).)



Der Versuch entscheidet bisher für das zweite Gesetz. Die Parameterdifferenz beträgt hier 5,7 bzw. 5,6 ‰. Demgegenüber ist diese bei dem ersten Gesetz 5,8 ‰ für die kurze, aber 14,5 ‰ für die lange Rechteckseite. Wiewohl der Zentrierung der Wolframgittermasche bei Titan in  $(10\bar{1}0)$  kein Äquivalent entspricht, wird doch wegen des besseren „Passens“ der Gitterlängen dieses zweite Gesetz gewählt<sup>1)</sup>. Natürlich fallen dann nicht genau die  $(10\bar{1}2)$ -Flächen des Titan in das Nivo der  $(100)$ -Flächen der Zone  $[001]$  des W-Drahtes, wenn auf den vier dieser Zone parallelen  $(110)$ -Flächen die Aufwachsung erfolgt. Die vier Teile stoßen je an irrationalen „Notflächen“ (Zwillingsflächen) zusammen: es bilden sich über den  $(100)$  einspringende Winkel von  $175^\circ$  (Abb. 9).

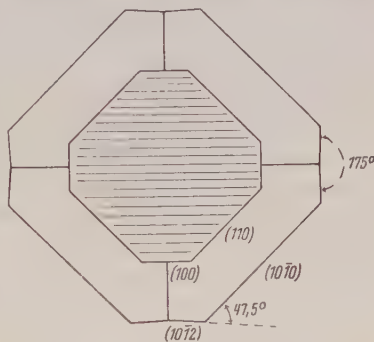


Abb. 9. Regelmäßige Umwachsung eines einkristallinen Wolframdrahtes durch Titan. Querschnitt  $(001)_W$ . (Nach E. GÄCKEL (47).)

### c) Besondere morphologische Erscheinungen

Unter den regelmäßigen Verwachsungen befinden sich erklärlicherweise besonders zahlreich auch polymorphe Modifikationen. Je nach der Verwandtschaft derartiger Strukturen werden dabei ihre Verwachsungen mehr oder weniger vielfältig sein. Die Umwandlungspseudomorphosen (Paramorphosen) der sog.  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlungen bilden das Extrem engster Strukturbeziehungen und damit auch die besten Verwachsungen. Hier gibt die Symmetrie der primären Kristallart das Gepräge, wie sie auch die bewahrte Form angibt; die  $\beta$ -Kristallart ergibt im allgemeinen stets so viele und alle Orientierungen, die dann untereinander in einfacher Beziehung einer gleichen Verzwillingung zueinander stehen, als die gegenseitigen Symmetriebeziehungen zulassen. Die Art der Durchwachsung ist typenmäßig mannigfaltig, aber auch bei den weniger innig verwandten vom „Schwefeltypus“ trifft man in abnehmender Häufigkeit noch Verwachsungen an. Selten sind hier sogar primäre Verwachsungen, eine Folge der Umwandlungsträgheit. Die häufigen unorientierten Pseudomorphosen wie z. B. die von Kalkspat-Aragonit — solche sind zudem in umgekehrter, „unerlaubter“ Richtung bekannt — haben weniger strukturelle als allgemein minerogenetische Gründe. Im übrigen soll hier auf Einzelheiten nicht näher eingegangen werden, da über diese Erscheinungen auch in kristallmorphologischer und -struktureller Hin-

<sup>1)</sup> GÄCKEL spricht hier leider von „Lockerstellen“.



Coquimbite (mit kleiner Basis) erkennen. Auffällig ist, daß, nach einiger Übung, die Trennung der Partner stets leicht sei (vgl. S. 418).

Es ist dies nur ein neues Beispiel für die kristallmorphologisch früher so merkwürdig erscheinende, von H. BAUMHAUER (3) als „Polytypie“ bezeichnete Beziehung verschiedener Modifikationen zueinander. Sie bestand lange einzigartig an Karborund  $\text{SiC}$ . Es handelte sich nach dieser ursprünglichen Fassung um Modifikationen, deren Umwandlung in keiner Weise bekannt und studiert, die sich anscheinend auf dasselbe Achsensystem beziehen ließen, dabei aber unterschiedliche „Formenreihen“ („Kristallgestalten“) entwickelten, die nicht mit den üblichen Trachtunterschieden vergleichbar waren. Auch bei Karborund kommen gleiche schichtartige, regelmäßige Verwachsungen nach der Basis, vielleicht von unterschiedlicher Häufigkeit, vor. Charakteristische Farbunterschiede der Modifikationen gab BAUMHAUER an. Neuerdings wurde von M. v. STACKELBERG (156) auch Aluminiumkarbid als hierhergehörig angegeben.

Nachdem kürzlich die morphologische Analyse von M. PEACOCK und R. SCHROEDER (123) wieder gezeigt hat, daß es notwendig ist, die drei Typen des Karborunds zu trennen und jeden auf seine eigenen Elemente zu beziehen, daß aber dabei dann die größtmögliche Vereinfachung, die sich erzielen läßt, Achsenverhältnisse liefert, die sich ebenso aus den inzwischen röntgenographisch ermittelten Elementarkörpern berechnen, gewinnt die nach diesen Untersuchungen von H. OTT (117) mögliche Deutung an Zuversichtlichkeit. Die „amorphe“ Grundsubstanz zeigt danach ein Zinkblendegitter — trotz Vorhandensein eines Reststrahlengebiets und ursächlich noch unaufgeklärter, großer elektrischer Leitfähigkeit wurde ein Atomgitter angenommen —: die Modifikationen unterscheiden sich durch eine periodische, verschiedenartige Unterbrechung dieses Gitters durch Wurtzitschichten nach der Basis. Eine makroskopische regelmäßige Verwachsung der Modifikationen bedarf dann gar keiner näheren Erläuterung mehr. — Charakteristisch ist nach UNGEMACH für alle diese Fälle die Entstehung aus dem Gaszustand durch eine Reaktion Fest + Gas, nicht aus Lösungen! Er möchte diese Verhältnisse übrigens auch ausgedehnt wissen auf die Beziehungen innerhalb der Parisitgruppe, trotz der Untersuchungen von J. OFTEDAL.

Auch die meist als „Ergänzungszwillinge“ bezeichneten Verwachsungen enantiomorpher Kristallarten wie die von Rechts- und Linksquarz gehören streng genommen unter die regelmäßigen Verwachsungen. Handelt es sich doch um zwei gesonderte Strukturen, wenn auch von gleichem Energieinhalt. Die Verwachsung ist wohl immer nur eine „spiegelbildliche“ der gegenseitigen Stellung nach; bei Quarz ist also „geometrisch“  $Z_6$  — (1120). Unter den beobachteten komplizierten Verwachsungen bei Quarz fielen früh die



mit „amethystartigem“ Schichtenbau auf. Schon BREWSTER (1821) hatte die später von G. ROSE hervorgehobenen, abwechselnd matten und glänzenden, den Endkanten parallel verlaufenden Streifungen auf Rhomboederflächen, meist mit einer ebenso abwechselnden helleren und dunkleren Farbe verbunden, durch abwechselnde Lagen von Rechts- und Linksquarz erklärt. — Erst TH. LIEBISCH (97) hat hier in neuerer Zeit wieder darauf hingewiesen, daß alle älteren Beobachtungen über diesen Aufbau seit BREWSTER unvollständig sind. Seine optischen Studien an Platten nach der Basis<sup>1)</sup>, die Beobachtung der Kompensationsstreifen längs der Berührungsflächen entgegengesetzt drehender Teile haben zur Aufklärung Wesentliches beigetragen; sie haben z. B. gezeigt, daß der Schichtenbau im allgemeinen nur nach dem positiven Rhomboeder erfolgt, jedoch in wachstumskinetischer Hinsicht noch manche sich angesichts seiner Figuren und Angaben aufdrängenden Fragen offen gelassen.

Auch neuere Untersuchungen haben diesen Aufbau nach enantiomorphen Anwachsschichten für verschiedene Quarze mit Brasilianergesetz außer für Amethyste nur wieder bestätigt (O. MÜGGE (109, 110)). Sie haben aber gezeigt, daß das Brasilianergesetz häufiger, als man wohl bisher dachte, auch bei dem hexagonalen Hochquarz vorkommt, und daß man in dem gegenseitigen Verhalten der auf irgendwelchen Schnitten geradlinigen „Brasilianer“-Grenzen und der krummlinig verlaufenden „Schweizer“ ein untrügliches Hilfsmittel für die Benutzung der Quarze als geologisches Thermometer besitzt. Diese Quarze höherer Bildungstemperatur unterscheiden sich von jenen dann auch durch größere Einfachheit im Bau. Nicht nur, daß der häufige Wechsel außerordentlich dünner enantiomorpher Anwachsschichten der Amethyste und Drusenquarze einem an Zahl viel geringeren von dickeren Schichten Platz macht, sondern man findet auch häufig unregelmäßige Durchdringung der enantiomorphen Teile, wobei diese sich allerdings nach wie vor nach ebenen Flächen gegeneinander abgrenzen. MÜGGE ging wohl in der Annahme nicht fehl, in allem ein Anzeichen dafür zu sehen, daß das magmatische Wachstum äußeren Einflüssen gegenüber viel weniger empfindlich ist als die verdünnten Lösungen, aus denen die Amethyste entstehen; auch ist ja im ganzen eine viel größere Gleichförmigkeit der Entstehungsbedingungen über größere Räume hinweg gewährleistet.

Einfache und komplizierte Kristallstrukturen werden bei annähernd gleicher Packungsdichte häufig für einige wichtige Strukturflächen, die gleiche chemische Bausteine in analoger Anordnung enthalten, die geometrischen Vorbedingungen für eine orientierte Ver-

<sup>1)</sup> Vgl. auch die durch LIEBISCH veranlaßten Figuren im Atlas von H. HAUSWALDT (II, Tafel 44 u. 45, 1904).



wachstum erfüllen. So wird das verbreitete Vorkommen orientierter Pseudomorphosen von Umsetzungsprodukten im Mineralreich verständlich. Geht der Umwandlungsvorgang langsam genug, „Atom für Atom,“ vor sich und erfolgen dabei die Diffusionsvorgänge längs dichtbesetzter derartiger Strukturflächen, so führt dies zu einer orientierten Keimanlage an diesen Ebenen. Als Beispiele für diese besonders eindringliche Form der topochemischen Reaktionen von V. KOHLSCHÜTTER (vgl. etwa (73) und W. FEITKNECHT (41)) aus dem Mineralreich seien nur die Uralitisierung der Pyroxene („homo-axe Pseudomorphose“, G. ROSE) und die Bastitbildung genannt. Künstliche Pseudomorphosenbildungen dieser Art haben insbesondere an Kupfersalzen die Schüler V. KOHLSCHÜTTERS bekannt gemacht (vgl. etwa (11\*)). Auf die verschiedenen, schon bei MÜGGE (a. a. O., S. 437) gesammelten Angaben über die gesetzmäßige Lagerung von Entwässerungsprodukten zum Gips sei in diesem Zusammenhang besonders hingewiesen.

Die künstliche Entwässerung des Brucits  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  liefert nach der röntgenographischen Untersuchung von W. BÜSSEM und F. KÖBERICH (23) eine orientierte Pseudomorphose von Periklas, wobei, wie zu erwarten,  $(111)_P \parallel (0001)_{Br}$ . Ein beobachteter Röntgenasterismus durfte wohl um so eher durch die Deformationen der Umwandlung mit einer gewissen Dehnung in  $(111)$  und einer Kontraktion  $\perp [111]$  gedeutet werden, als er bei Glühen über  $1100^\circ \text{C}$  verschwindet, worauf sich dann schließlich eine leichte Streuung von Einzelkristallen erkennen läßt. Bei Wiederwässern entstehender Brucit soll sich gleichfalls wieder orientiert zurückbilden.

Die gesetzmäßig orientierten Krusten von Oxydationsprodukten bei Metallen, die auf solche bekanntlich eine korrosionsschützende Wirkung ausüben, sollen bei einer späteren Gelegenheit behandelt werden (S. 422).

Wie die Erforschung derartiger Verhältnisse zu minerogenetischen Schlußfolgerungen führen kann, sei weiter kurz an dem Beispiel der roten Glasköpfe nach J. BÖHM (7) aufgezeigt. BÖHM fand diese in der Natur in zwei Typen vor. Meist bilden sich einfache Faserstrukturen nach  $[210]$  von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , d. i. der b-Achse in orthohexagonaler Aufstellung, wobei also  $c = [0001]$  senkrecht zur Faserachse liegt. Seltener, besonders bei den „Hydrohämatischen“ mit tiefschwarzer Färbung und glatten, glänzend schwarzen Bruchflächen, findet sich der zweite Typus, bei dem die Faserachse die c-Achse ist. Die braunen Glasköpfe sind nach den Untersuchungen von BÖHM stets  $\alpha\text{-FeO}_2\text{H}$  (Goethit) und haben  $c = [001]$  als Faserachse. Beim Entwässern durch Erhitzen bilden sich aus diesen nun regelmäßige Pseudomorphosen von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  derart, daß  $c_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \parallel b_{\text{FeO}_2\text{H}}$  oder auch  $b_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \parallel c_{\text{FeO}_2\text{H}}$ , d. h. ein brauner Glaskopf liefert einen roten vom Typus 1. Es ist

dies eine typische „topochemische“ Reaktion. BÖHM zog den Schluß, daß alle roten Glasköpfe dieses ersten Typs entstanden seien durch Entwässerung der braunen, während die des zweiten Typus alle direkt als solche gebildet sein sollen. Untersucht man gemischte Glasköpfe, die schichtweise aus braunen und aus roten aufgebaut sind, so sind in Übereinstimmung mit dieser Ansicht im allgemeinen alle roten Teile wohl vom zweiten Typus, in zwei untersuchten Fällen aber auch vom ersten, so daß die Frage also noch nicht als voll entschieden zu betrachten ist.

Es würde zu weit führen, noch andere der zahlreich bekannten Produkte chemischen Um- und Abbaus von Kristallen anzuführen, die bei vorsichtiger Leitung des Experiments oder bei dem langsamen Ablauf derartiger Vorgänge in der Natur nicht nur äußerlich die makroskopischen Formen der Muttersubstanz, sondern auch innerlich das wesentliche Strukturgerüst unter gewissen Abstandsveränderungen der dieses aufbauenden Teilchen bewahren, bis herunter zur „Baueritisierung“ der Glimmer oder zum „Metakaolin“<sup>1)</sup>, der nach K. SPANGENBERG (155) gerade keinen eigentlichen Kristallbau mehr aufweist, aber dennoch noch eine Art „gesetzmäßiger Verknüpfung“ der beiden Oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , „vielleicht in schichtweisem Wechsel“ (ohne daß es eine Verbindung im gewöhnlichen Sinne ist), darstellt, jedenfalls aber mit einer Schutzwirkung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  begabt ist und eine Doppelbrechung zeigt, die wahrscheinlich eine Schichten-doppelbrechung ist.

Daß in den eutektischen „Synkristallisationen“ trotz der feinen, skelettartigen Durchdringung der Teilhaber in jedem einzelnen „Korn“ bzw. einer „Faser“ eine gegenseitige gesetzmäßige Orientierung nicht die Regel ist, ist aus den geometrisch-strukturellen Vorbedingungen für eine solche verständlich und scheint als allgemeine Erkenntnis nun durchgedrungen (vgl. G. MASING (104)). Eine der vorkommenden Besonderheiten bietet erklärlicherweise nach den Ermittlungen von M. STRAUMANIS und M. BRAKŠS (162) das Zink-Cadmium-Eutektikum. Es besteht aus groben „Fasern“, die in sich eine „echt eutektische“ Struktur besitzen. Die Fasern wuchsen bei den Versuchen senkrecht zur Abkühlungsfläche in die Schmelze hinein. Sie bestehen aus erst bei sehr starken Vergrößerungen sichtbaren, außerordentlich dünnen, abwechselnden Kristallblättchen von Zink und Cadmium. Diese Blättchen sind nach (0001) miteinander verwachsen und kristallographisch parallel gestellt, wobei bis zu einer Streuung von nur  $5^\circ$  die Faserachse eine zweizählige Achse erster Ordnung darstellt. Ein solches Eutektikum ist um so feiner, je schneller

<sup>1)</sup> Bekannt ist das verwaschene Röntgendiagramm dieses Metakaolins mit einigen „Kaolin“-linien (RINNE (128)).

es gekühlt wird. Bei sehr langsam gekühlten oder erst abgeschreckten und dann angelassenen Schmelzen kamen 660 Doppelschichten auf den Millimeter senkrecht zur Basis.

Eine gewisse Klarstellung des Problems der Schriftgranitstruktur, bezüglich deren die einen eine derartige Beziehung zwischen Feldspat und Quarz annahmen, die anderen energisch ablehnten, brachten bereits die Untersuchungen von A. E. FERSMANN (42). Diese eröffneten die Möglichkeit einer sog. „eindimensionalen Struktur analogie“ (K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS, a. a. O.), insofern gemäß dem von FERSMANN aufgefundenen und bei weitem vorherrschenden „Trapezoedergesetz“ nur zwei wichtige Kantenrichtungen, [001] bei Feldspat und  $[10\bar{1}0^{\circ}01\bar{1}1]$  bei Quarz, einander als parallel gestellt erkannt waren, während allerdings bereits eine Reihe ausgezeichnete Orientierungen der beiden Gitter, nur mit stärkeren als gewohnten Streubereichen, herausstraten. — E. GÄCKEL (47)<sup>1)</sup> griff das Problem auf und führte den Nachweis, daß bei den beiden Strukturen eine Anzahl von Möglichkeiten einer zweidimensionalen Struktur analogie gemäß den ROYERSchen Bedingungen vorhanden ist, die auch die tatsächlich beobachteten Verhältnisse erklären. Die Ermittlungen FERSMANNs über die induktive Rolle des Feldspats dem Quarz gegenüber bleiben in Kraft: die Orientierung des Quarzes ist innerhalb der Wachstumssektoren der Feldspatflächen konstant. Die Häufigkeit der einzelnen Gesetze entspricht dabei nicht der Güte der Übereinstimmung von Parametern (und Winkeln). Durch Keimauslese wird oft ein Gesetz geringerer Übereinstimmung bevorzugt. Der Vergleich eutektischer Strukturen von sich nicht impfenden Kristallarten liefert daher nur in der geometrischen Verteilung der Teilhaber eine äußerliche Ähnlichkeit. Schriftgranitische Strukturen sind solche mit Gitterähnlichkeit der Komponenten und dadurch bedingtem geordnetem Keimherd, in denen dann fortschreitende Abkühlungszonen die in den Beobachtungen enthaltenen Ordnungseffekte in den einzelnen Sektoren zustande bringen. Man kann auch aus konzentrierten Mischlösungen zweier geeigneter Teilhaber, wie ich im System  $\text{KClO}_3\text{-KMnO}_4$  zu beobachten Gelegenheit hatte, derartige Strukturbilder erlangen.

## B. Übersicht über Ergebnisse aus der Grenzflächenphysik und -chemie (Adsorptionen)

### 1. Einleitung und Begründung

Schreitet man von der reinen kristallgeometrischen Bearbeitung der Tatbestände zur Frage nach den Ursachen der regelmäßigen Verwachsungen, so ist der Ansatzpunkt für eine Behandlung bereits

<sup>1)</sup> Vgl. schon R. GROSS, Dies. Fortschr. **16**, 62; 1931.

gegeben. Schon O. MÜGGE (a. a. O.), als er so von einer statischen zu einer dynamischen Betrachtungsweise überging, suchte zur Feststellung der hier wirkenden Kräfte (Oberflächenkräfte) alsbald nach bekannteren Vergleicherscheinungen und zog die Zwillingsbildung, somit mittelbar das Kristallwachstum überhaupt, heran. Nicht ohne Grund haben wir in Teil I die wichtigsten Grundlagen aus der modernen Theorie der Gesamterscheinung vorausgeschickt.

Angeregt durch Auslassungen von G. BODLÄNDER (6), erinnerte O. MÜGGE weiter mit großem Weitblick an die „namentlich bei künstlichen Substanzen beobachteten Adsorptionen und die darauf anscheinend zurückführbaren anomalen Mischungen kristallisierter Stoffe“. Adsorptionen, „die (nach den damals vorliegenden Beobachtungen!) durch morphotropische Beziehungen erleichtert werden“. In diesen wenigen Worten liegt bereits ein Programm, wie es dann im Schlußwort der groß angelegten Arbeit noch einmal zusammenfassend niedergelegt ist. MÜGGE vermochte es damals noch nicht im einzelnen auszuführen und zu begründen; den herrschenden Anschauungen gemäß versuchte er es mit dem heute als unzulänglich erkannten „Prinzip der kleinsten Oberflächensumme“. Das Programm aber kann auch heute noch Gültigkeit beanspruchen. Man hat die ausgesprochenen Thesen dem fortgeschrittenen Wissensstande schon in der Formulierung anzupassen und mit den neuen Begriffen einer Lösung entgegenzuführen.

Zur Vertiefung der Überlegungen erschien es zweckmäßig, etwas weiter auszuholen und einiges Grundsätzliche aus der Chemie und Physik der Oberflächenerscheinungen sowie über spezielle Typen von Adsorptionen zusammenzustellen.

## 2. Allgemeine Gesichtspunkte

Längs der Grenzfläche zweier Zustände desselben oder verschiedener chemischer Stoffe findet ganz allgemein eine Konzentrationsänderung dort statt, wo eine freie molekulare Beweglichkeit möglich ist. Diese ist meist eine Verdichtung, eine „positive“ „Adsorption“. Auch an der Oberfläche fester Körper, insonderheit von Kristallen, greift ein derartiger Vorgang Platz. Seit R. MARC zuerst 1910, um gewisse Eigenheiten der Wachstumskinetik zu erklären, auf diesen Zustand zurückgriff, wurde allmählich Allgemeingut die Erkenntnis von der Bedeutung, ja der Notwendigkeit eines derartigen „Zwischenzustandes“ für das Kristallwachstum, eines Übergangszustandes zwischen dem Zustand freier Beweglichkeit im isotropen Außenraum und dem des festen Eingegliedertseins im Gitterverband an den neu gebildeten Netzebenen des wachsenden Kristalls. Diese Zwischenschicht ist der Ort, wo sich alles abspielt. Die Adsorption der Gitterbausteine soll das Vorstadium der Kristallisation sein.



Naturgemäß waren anfangs die Vorstellungen über den Mechanismus noch sehr verschwommen und unvollkommen. Aber so gewaltig angeschwollen in der neueren Zeit die Zahl der Arbeiten auf diesem Gebiete ist, ein so wenig einheitliches und widerspruchssches Bild bietet die Fülle der Erscheinungen und der Meinungsbildungen, wie ein Blick lehrt in die Vortrags- und Diskussionsberichte (vgl. etwa (29\*, 30\*)) und in neuere zusammenfassende Berichte oder Kritiken (VOLMER (28\*), GANGULY (48); ferner HÜCKEL (25\*), FREUNDLICH (23\*), DOHSE-MARK (22\*), BLÜH-STARK (21\*)). Eine Theorie der Adsorption, allgemein anerkannt und umfassend genug, alle Erscheinungen zu erklären, gibt es noch nicht. Doch sind gewiß schon große und gerade für unsere Fragen wertvolle Fortschritte nicht zum wenigsten deswegen erzielt worden, weil man in neuester Zeit auf diesem Gebiete endlich dem wichtigen Einfluß Beachtung zu schenken begann, den die Struktur, der anisotrope Charakter der kristallinen Grenzflächen gegenüber den sonst beliebten amorphen Adsorbentien besitzen. Andererseits liefern ja die Kristalle die erwünschten „glatten“ Oberflächen, nicht die porösen der amorphen Medien mit der unerwünschten Nebenerscheinung der Kapillarkondensation<sup>1)</sup>.

Daß es besondere „Adsorptionskräfte“ nicht gibt, vielmehr alle Arten molekularer Kohäsionskräfte Adsorption verursachen können, diese Erkenntnis bringt nur den dem Kristallographen selbstverständlichen Einfluß des Adsorbens nach seinem Bindungstypus und damit der Art des äußeren Feldes an der jeweils gegebenen Grenzfläche endlich zur eindeutigen Geltung. Schon F. HABER (56) hatte früh (1914) den Gedanken ausgesprochen, daß die gleichen Kräfte, die Aufbau und Zusammenhalt eines Kristallgitters bestimmen und die er sich übrigens schon als im letzten Grunde elektrischer Natur vorstellte, an den Oberflächen eines Kristalls als „gerichtete“ „chemische Valenzen“ frei in den umgebenden Außenraum hineinragen müßten. Die Absättigung derartiger Affinitäten wollte HABER dann als Ursache der Adsorptionerscheinungen wie überhaupt des Kristallwachstums betrachtet wissen. Er deutete auch die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung dieser Auffassung an, nämlich die Untersuchung der Adsorptionerscheinungen radioaktiver Stoffe. HABERS Gedanke kehrt u. a. bei F. GRANDJEAN (52, 53) wieder, der an der Kristalloberfläche ein mit Periodizität und Anisotropie ausgestattetes „molekulares Feld“ oder „Kontaktfeld“ annahm, um den richtenden Einfluß auf anisotrope, darauf gebrachte Flüssigkeiten zu erklären. Kristallographen wie P. NIGGLI (114) und J. J. P. VALETON (174) verfeinerten die noch zu allgemein gehaltenen Vorstellungen für den praktischen Zweck bestimmter Kristalloberflächen: insbesondere schuf NIGGLI den

<sup>1)</sup> Eine der ersten Arbeiten die von I. LANGMUIR über die Adsorption verschiedener Gase an Glimmer (1918).

nützlichen Begriff der „Übergangsschicht“, d. h. der einer jeweiligen Kristalloberfläche (pqr) zuzuordnenden Schichtdicke ( $\Delta$ ), die alle diejenigen Bauteilchen umfaßt, die im obigen Sinne als durch ihre Gitternachbarn noch nicht „abgesättigt“ anzusehen sind wie im Innern des Kristalls bei vollständiger Umgebung durch Nachbarbauteilchen. Heute sind alle derartigen Vorschläge in irgendeiner Form mit in die energetische Kristallwachstumstheorie (KOSSEL-STRAUSKI, Teil I) eingegangen.

Nachdem neuere Untersuchungen, die hier im einzelnen nicht besprochen werden können, lehrten, daß die praktischen Reichweiten der insgesamt von den kristallinen Grenzflächen ausgehenden Kräfte jeder Art größenordnungsmäßig jedenfalls nur die Reichweite der Molekularkräfte besitzen, kann hinsichtlich der Dicke der Adsorptionsschichten grundsätzlich festgestellt werden, daß auch sie nur von molekularer Größenordnung ist. Die so stark umstrittene Frage, ob es sich um monomolekulare oder mehrmolekulare Schichten handle, scheint allmählich prinzipiell weniger bedeutungsvoll geworden, zumal in Experimenten wohl eindeutig beide Fälle beobachtet sind und auch in Erscheinung tritt, daß nicht etwa die eine Annahme für eine der vorhandenen Adsorptionstheorien die Grundlage bedeutet, die andere für eine andere, mit der eine solche Theorie steht oder fällt, wie man früher wohl öfters geneigt war anzunehmen (H. CASSEL (27)). Plausibler mag vielfältig die monomolekulare Adsorptionsschicht erscheinen. Wie auch die Schichten der anderen Art in manchen Fällen zwangsläufig entstehen müssen, werden wir nachher noch sehen. — Es erscheint kaum notwendig zu betonen, daß diese Adsorptionsschicht nichts zu tun hat mit der in der früheren Bearbeitung von Kristallwachstumsvorgängen eine so große Rolle spielenden Diffusionsschicht von erheblich größeren Dickenausmaßen bzw. dem „Kristallisationshof“ (O. LEHMANN, G. LINCK). Jedenfalls aber reichen Wirkung und Einfluß der Diffusion nicht bis unmittelbar an die Kristalloberfläche heran; sofern beispielsweise eine Gasatmosphäre den Kristall umgibt, so ist nicht der Prozentsatz reflektierter Partikeln also allein ein Maß der Verschiebung der Grenzfläche in Ungleichgewichtszuständen.

Nach den bisherigen Festsetzungen ist eine für unsere Fragen zweckmäßige Übersicht des Gesamtgebiets der Adsorption nur möglich unter Zugrundelegung der wirksamen Kräfte. Zwei Faktoren sind von grundlegender Bedeutung, die Bindungsart des Kristallgitters und der Charakter der Teilchen des Adsorptivs: aus der Kombination beider Faktoren ergibt sich die Anzahl der zu betrachtenden Möglichkeiten.

Eine mehr „chemische“ Theorie der Adsorption, wie sie von HABER vorausgesehen und, unterbaut und verfeinert durch molekular-

kinetische und statistische Betrachtungsweisen der Vorgänge, schließlich von I. LANGMUIR geschaffen wurde, erscheint hier für den Kristallographen, will er Adsorption und Kristallwachstumsvorgänge miteinander in Beziehung bringen, fruchtbarer als eine rein thermodynamische Behandlung. — Überhaupt kommt es hier für unsere Zwecke weniger an auf rechnerische Ansätze der Theorie, sei es nun eine thermodynamische Adsorptionsgleichung (GIBBS) oder eine kinetisch-statistische Ableitung der Adsorptionsisotherme, die auch dem Platzbedarf der adsorbierten Teilchen Rechnung trägt (LANGMUIR), oder eine Zustandsgleichung des „zweidimensionalen Gases“ mit dem noch unzulänglichen Versuch, die zwischenmolekularen Kräfte der Adsorptivteilchen auch zu berücksichtigen — eine Forderung, die für eine theoretisch vollkommene Durcharbeitung gerade der Kristallograph auch erheben muß, da ihn viel mehr solche als die Zustände einer „verdünnten“ Adsorption interessieren. Auch ist die praktische Auswirkung aller dieser Ansätze für unsere Zwecke noch gering. Wir begnügen uns mit der mehr erscheinungsmäßigen Seite der Adsorptionsschicht in Abhängigkeit von der Beteiligung der verschiedenartigen Zustände und sonderlich den Einzelheiten der Struktur dieser Schichten.

F. LONDON (98, 99) hat den Standpunkt vertreten, daß die typische „reine“ Adsorption auf VAN DER WAALSSche Kräfte zurückgeht (ARRHENIUS 1911, EUCKEN 1922). Alle anderen Fälle sind nach ihm „eigentlich schon mehr chemische polare oder homöopolare Bindungen“. Diese Entscheidung in mehr theoretischer Hinsicht hat für unsere Zwecke keinen Nutzen und praktische Bedeutung. Wir müssen gerade alle diese Fälle auch durch die ganze Skala der Bindungszustände hindurch behandeln und werden sie weiter mit dem Begriff der „Adsorption“ umfassen.

Begrifflich läßt sich wohl leicht eine „Chemosorption“ von der eigentlichen Adsorption (physikalischen) abtrennen<sup>1)</sup>. Es mag aber in manchem Fall nicht leicht sein, ihn einzuordnen. Die Prägung des Begriffs der zweidimensionalen Adsorptionsverbindung weist schon auf den Übergangsscharakter vieler Fälle und eine gewisse Willkürlichkeit der Grenzen hin. Die Oxydfilme auf Metallen sind beispielsweise schon hierher zu zählen. Ist z. B. weiter ein edles Metall in Berührung mit einer Salzlösung eines unedleren, so mag eine reine Adsorption der betreffenden Ionen stattfinden. Der mehr „chemische“ Charakter dieser Ionenadsorption mag dabei die Annahme einer „Adsorptionsverbindung“ in der Grenzschicht ruhig rechtfertigen. Ist aber ein weniger edles Metall wie etwa Zink mit einer es chemisch angreifenden Salzlösung wie z. B. Kaliumchromat in Berührung, so

<sup>1)</sup> Vgl. HÜCKEL (25\*), S. 5.



hat man schon eine typische Chemosorption vor sich. Jedenfalls erscheint auf Grund der oberflächlichen irreversiblen Veränderung das Metall „weniger aktiv“ (REED-HORNING (126)) — auch dies ist aber eine topochemische Reaktion (S. 347, 403).

Eine Beantwortung der wichtigen Frage nach dem physikalischen Zustand der Teilchen der in der Adsorptionsschicht verdichteten Materie erscheint gleichfalls nur unter Berücksichtigung dieser Bindungsverhältnisse erfolgreich. Grundsätzlich waren früher zwei Antworten auf diese Frage erteilt. Nachdem zunächst eine „homogene“ adsorbierende Oberfläche der Theorie zugrunde gelegen (LANGMUIR), war auch der atomaren Natur Rechnung getragen und damit ein örtlich von Punkt zu Punkt wechselndes „Potential“

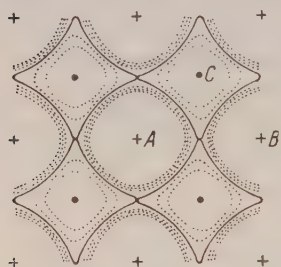


Abb. 11. Potentialfeld eines Adsorbens (Metall) in einer Ebene parallel der Oberfläche (100) (nach LENNARD-JONES (95)). (Aus DOHSE-MARK (22\*).) + Minima, • Maxima des Potentials, die ausgezogene Linie eine Äquipotentiallinie.

als Abbild der Periodizität des darunter liegenden Gitters im angrenzenden Außenraum angenommen. Die Abb. 11 zeigt nach einer Besprechung bei J. E. LENNARD-JONES (95) diese Auffassung. Die Lage dieses „Potentialgebirges“ bleibt für jedes Adsorptiv die gleiche; aber seine Gestalt (absolute und relative Höhen) ist abhängig von dessen Eigenschaften. Der wechselnde Einfluß der Temperatur auf die Bewegung der Adsorptivteilchen im Potentialfeld der Oberfläche liegt auf der Hand. Charakteristisch für ein solches Feld ist der Wechsel von Stelle zu Stelle innerhalb molekularer Dimensionen und, in Abhängigkeit vom Bindungszustand des Adsorbens, z. T. sogar ein ebensolcher Vor-

zeichenwechsel der Kräfte. Dies muß auf eine Beweglichkeit von adsorbierten Teilchen im Feld längs der Wand weitgehend hemmend wirken. Aus gewissen Kristallisationserscheinungen hatte M. VOLMER (vgl. 177) nun aber für seine Molekulartheorie des Kristallwachstums die Vorstellung einer beweglichen Adsorptionsschicht gewonnen. Ihr zufolge findet in der Schicht auf Grund der Wärmebewegung eine Wanderung der nur durch den Energiebetrag der Adsorptionswärme gebundenen Teilchen längs der kristallinen Grenzfläche statt: eine solche Wanderung sollte sogar unabhängig von der Art der kristallonomischen Umgrenzung, von der relativen Lage von Ecken, Kanten und Flächen um den ganzen Kristall herum möglich sein, d. h. also Austauschvorgänge des adsorbierten Materials von einer Kristallfläche zur anderen über die Kanten hinweg stattfinden. Dieser Vorgang ist stark temperaturabhängig: mit sinkender Temperatur findet wohl mehr und mehr jedes adsorbierte Teilchen einen festen



Gitterplatz, wo es nun mit der ganzen Kondensationswärme festgehalten wird. Der Einfluß der Temperatur auf die Wanderungsgeschwindigkeit wurde an Diamant- und Glimmeroberflächen für Benzophenon von M. VOLMER und W. RICHTER (179) untersucht <sup>1)</sup>. Von kristallographischer Seite erhobene Bedenken (K. SPANGENBERG I, 90), ganz im Sinne der obigen Bemerkung, haben der Erkenntnis den Weg bereitet, daß derartige Vorgänge sicher nicht allgemein anzutreffen sind, sondern daß der Bindungszustand des unterliegenden Gitters hierauf von erheblichem Einfluß ist. VOLMERS zu starke Verallgemeinerung war bedingt durch den Ausgangspunkt seiner Untersuchungen. Seine ersten Beobachtungen waren an homöopolaren Kristallen gewonnen (Kristallisation von Quecksilber aus übersättigtem Dampf bei niederen Drucken; Benzophenon).

Die zweite Theorie vertritt eine für monomolekulare Schichten wohl allgemein plausiblere, insbesondere von I. LANGMUIR eingeführte Lokalisation der adsorbierten Partikel. Doch wird das gewiß ein temperaturabhängiger Vorgang sein. Oszillatorische Bewegungen als Zwischenstadium der VOLMERSchen „Bewegung“ und der örtlichen Festlegung sind leicht vorstellbar. Die Teilchen gelten hier als durch die Oberflächenkräfte direkt an bestimmte Plätze gebunden. Man spricht von kondensierten oder gar starren kondensierten Filmen. Hier kann man im Grunde auch schon von der Bildung von „Adsorptionsverbindungen“ sprechen. Man nimmt wohl im allgemeinen bei dieser Bindung den Energiegewinn der vollen Kondensationswärme an. Auch STRANSKI behandelt diese Filme bei seinen unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen angesetzten Überschlagsrechnungen seiner Theorie ebenso (Teil I). Ein solcher kondensierter Film muß das Adsorptiv in hochkonzentrierter Form enthalten.

Kurz hinzuweisen ist noch auf den bekannten charakteristischen Verlauf der sog. „Adsorptionsisotherme“, die, für konstante Temperatur, die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Außenkonzentration — bei der Gasadsorption stets als Gasdruck angegeben — zur Darstellung bringt. Es stellt sich meist schnell stets ein reversibles Gleichgewicht ein; ihm entspricht eine bestimmte Besetzungsdichte  $\theta$  der adsorbierenden Oberfläche als ganz bestimmtes (reziprokes) Verhältnis der allerdings zunächst mehr oder weniger hypothetischen Adsorptionsstellen ( $N_0$ ), denen aber der Kristallograph sofort eine gittermäßige Bedeutung zu geben wünscht, zu den wirklich „besetzten“ Stellen ( $N$ ). Jeder adsorbierten Partikel kann man eine charakteristische „mittlere Verweilzeit“  $\tau$  zuordnen. Von der

<sup>1)</sup> Vgl. auch über Wanderungen in der Schicht bei thorierten Wolframglühkathoden bei A. GEHRTS (49).

Wahrscheinlichkeit, daß eine bestimmte Partikel während einer bestimmten Sekunde abgelöst wird, ist sie der reziproke Wert <sup>1)</sup>).

Bekannt ist ferner der Gleichgewichtszustand der „Sättigung“, d. h. der maximal festgestellten Belegung einer gegebenen Oberfläche mit adsorbierten Teilchen, der von einem bestimmten Wert der Außenkonzentration an erreicht ist. Daß man diese Sättigung nicht zu schematisch als die erreichte Besetzung aller adsorptionsfähigen (chemisch oder physikalisch völlig gleichen) „Stellen“ ansehen darf, scheinen nun schon eine genügende Zahl von Arbeiten gezeigt zu haben (vgl. S. 394ff.). Im Sinne der Theorie der monomolekularen Schicht aber soll natürlich an jeder „Stelle“ nur eine Partikel sitzen. Hier spielen die Raumverhältnisse der adsorbierten Teilchen eine sehr wesentliche mitbestimmende Rolle; wir werden alsbald Beispiele kennenlernen. Die Stellen sind nur durch die Struktur der kristallinen Grenzfläche vorgeschrieben. Ist die Raumbeanspruchung der adsorbierten Teilchen eine ähnliche der der Gitterbausteine, so handelt es sich offenbar bei einem solchen Film in gewisser Weise um die Fortsetzung des Gitters „mit anderen Partikeln“. Deshalb ist der Film noch nicht ein „Kristall“ und auch nicht ein Teil des darunter befindlichen Kristalls. Sind die adsorbierten Teilchen nicht mit den Gitterbausteinen identisch, so ist das Potential dort nicht das gleiche wie unter sonst gleichen Umständen am arteigenen Kristall: dieses Potential kann kleiner oder größer sein. Weniger verständlich erscheint uns Kristallographen die auch teilweise abgelehnte Vorstellung LANGMUIRS <sup>2)</sup>, daß seine „Adatome“ mehr als eine Stelle (oder „Adsorptionszentrum“) besetzen können. Das könnte zuweilen nur aus Gründen der Raumbeanspruchung bei großen Molekülkomplexen begriffen werden, doch lagern sich diese wiederum auf Grund der Wechselwirkung der Kräfte z. T. so, daß für die belegte Fläche ihre größte Ausdehnung sich nicht auswirkt.

Auf den verhängnisvollen Einfluß von überall adsorptiv vorhandenen und äußerst schwierig zu beseitigenden kleinen Mengen von Wasserdampf (Ausbildung von „Lösungshäuten“) hat F. DURAU (vgl. 32, 33) immer wieder hingewiesen. Nachdem verfeinerte experimentelle Anordnungen von ihm ausgestaltet sind, um diesen störenden Einfluß völlig auszuschalten (vgl. S. 367), erhielt er von der gewöhnlichen Form der Isothermen abweichende Kurven für eine Anzahl von Gasen an derartig jungfräulichen Salzoberflächen, deren weitere Bearbeitung wohl von Bedeutung für die theoretischen Auffassungen

<sup>1)</sup> Ist übrigens  $\sigma_1$  die Zeit, während der von  $1 \text{ cm}^2$  Oberfläche 1 Mol verdampft (abgelöst wird), so wäre  $\tau = \frac{N_0}{N} \cdot \sigma_1$ .

<sup>2)</sup> Vgl. auch A. GANGULY, Koll. Zs. **60**, 180; 1932.

und darauf gegründete Rechnungen über den Adsorptionsverlauf werden können.

Die Grundlage der nachfolgenden kurzen Einzelbehandlung ist die schon in Teil I, S. 122 gegebene Tabelle der Kristallgitter nach dem Bindungscharakter ihrer Bausteine. Jeder Typus ist zu kombinieren mit den möglichen Typen für den Charakter des Adsorptivs. Es wird später Gelegenheit sein, Fragen der Bildung von Übergangstypen anzuschneiden.

Es ergeben sich demgemäß die folgenden Möglichkeiten:

Oberfläche des kristallinen Adsorbens	Zustand des Adsorptivs im Außenraum
Ionengitter metallisches Gitter Atomgitter Molekülgitter Schichtengitter	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">{</div> <div>             Moleküle im Gaszustand              Atome       "       "              Ionen       "       "           </div> </div> <div style="margin-top: 10px;">             Flüssigkeit           </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;">{</div> <div>             a) Moleküle              b) Atome              c) Ionen           </div> </div>

Den Kombinationen aus den beiden Spalten fügen sich dem Kristallographen besonders wichtige Fälle ein, indem im Außenraum ein homogenes Gas- oder Flüssigkeitsgemisch vorliegt; vor allem kommen hier wässrige Lösungen von Elektrolyten oder organischen Molekülverbindungen in Betracht. Hinsichtlich der Adsorption des Gelösten liegt der Fall grundsätzlich aber analog dem Zustand im verdünnten Gasraum; nur kommt die Nebenwirkung der gleichzeitig adsorbierbaren Lösungsmittelpartikel hinzu, was zu neuen Fragen über die relativen Konzentrationen, Verteilungskoeffizienten, Verdrängungserscheinungen führt. Komplikationen durch chemisch-physikalische Nebenerscheinungen wie Solvation u. dgl. stellen sich ein.

Wir mustern jetzt die Leistungen der Adsorptionsphysik und -chemie hinsichtlich der einzelnen Kombinationstypen und ziehen die für uns notwendigen Folgerungen. Über manche Fälle wird noch so gut wie nichts zu sagen sein. Doch heben sich auf Grund der bisherigen Erfahrung schon eine Anzahl bezeichnender und lehrreicher Typen heraus, die eingehender zu behandeln sind. Die Analyse der Adsorptionserscheinungen von diesem Gesichtspunkt, dies wird sich zeigen, ist dabei von Wert weniger vielleicht schon für die Aufklärung aller Einzelheiten als für die klare Erfassung von Fragestellungen zur Kristallentstehung (im weitesten Sinn des Wortes), nachdem wir uns grundsätzlich auf die Behandlung der Probleme auf atomistischer Grundlage (Teil I) eingestellt haben.

### 3. Gasadsorption

Am reinsten kommen die gesuchten Gesetzmäßigkeiten zum Ausdruck, wenn man die Oberflächen der Adsorbentien an Vakuum grenzen läßt und dann mit ganz geringen Drucken eine verdünnte Gasatmosphäre von Partikeln des Adsorptivs, nach Wunsch bei verschiedenen, insbesondere auch hohen Temperaturen, herstellt. Während bei der Gasadsorption bei tieferen Temperaturen anscheinend mehr eine „physikalische“ Adsorption durch VAN DER WAALSSche Kräfte beobachtet wird, wobei nur kleine Adsorptionswärmen und sehr kleine Aktivierungsenergien gemessen werden (wohl auch als Momentan- oder ungehemmte Adsorption bezeichnet), tritt mit steigender Temperatur eine mehr „chemische“ auf, charakterisiert durch hohe Adsorptionswärmen und hohe Aktivierungsenergien gegenüber abgesättigten Molekülen (wohl auch „energetisch gehemmte Adsorption“). Auf die neben der gewöhnlichen Adsorption für gewisse Gase an Metallen dabei sehr spezifisch auftretende, mit der Temperatur ansteigende sog. „aktivierte“ Adsorption (TAYLOR) sei hingewiesen. Hohe Aktivierungsenergien erleichtern eine molekulare Aufspaltung des Gases der Art, daß je ein Metallatom der Oberfläche je ein Atom bindet<sup>1)</sup>. Bei höheren Druckwerten weiter auftreffende Moleküle werden dann mit geringeren Adsorptionswärmen über dieser ersten Schicht gebunden. — An Metallkristallen so adsorbierte Atome von Gasen wie Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff werden wohl im allgemeinen als durch Valenzkräfte an die Metallatome gebunden vorgestellt, die Absättigung bei monomolekularer Belegung als charakteristisch angesehen. Aus Elektronenbeugungsaufnahmen ist häufiger auf eine Gitteranordnung und somit auf eine ziemlich feste Lokalisierung dieser starren Filme ohne merkbare Oberflächenwanderung geschlossen worden (vgl. E. RUPP (137)). Sie als „regelmäßige Auflagerungen“, wobei man wohl an Kristalle dachte, nun gleich anzusprechen, hat man neuerdings mit Recht als zu gekünstelt gerügt (F. KIRCHNER in *Ergebn. d. techn. Röntgenkunde* 1934, Bd. 4). Nach Versuchen von LANGMUIR an Wolfram ist aber anzunehmen, daß nur die Sauerstoffatome der ersten Schicht eine feste lokalisierte Bindung haben, während die darüber hinaus in weiterer Schicht angelagerten Moleküle noch beweglich sind.

Nach Untersuchungen von LANGMUIR und TAYLOR (91, 168) nehmen auch aus dem Gasraum adsorbierte Cäsiumatome, wobei sie z. T. Ionencharakter annehmen, recht feste Plätze ein: ihre Belegungszahl hängt vom Dampfdruck und der Glühtemperatur des Drahtes ab. Der Zustand kann sehr empfindlich an der Glühelktronenemission der benutzten Metalldrähte abgelesen werden. Die Adsorption wird

<sup>1)</sup> Über gegenteilige Ansichten vgl. z. B. K. F. BONHOEFFER u. Gen. (*Z. phys. Chem.* **21**, 225; 1933).



danach als eine Polarisationswirkung vorgestellt derart, daß das Valenzelektron der „Adatome“ gegen die Metalloberfläche hingezogen wird. Bei hohen Temperaturen verlassen die adsorbierten Atome die Grundmetalloberfläche auch als Ionen! Die polarisierten Atome bilden so eine „Doppelschicht“ mit der positiven Belegung nach außen, und hierdurch setzen sie das Austrittspotential der Elektronen herab (vgl. R. SUHRMANN (163)). Der Polarisationsgrad hängt natürlich ab außer von der Deformierbarkeit der Atome von der Elektronenaffinität, d. h. der Austrittsarbeit des Trägermetalls. (Übrigens stellen Sauerstoffadatome diesem Metalle gegenüber eine Doppelschicht mit äußerer negativer Belegung dar und setzen das Austrittspotential der Elektronen herauf!) Recht bedeutungsvoll wäre die folgende Erkenntnis: J. H. DE BOER und C. F. VEENEMANS (20) errechneten aus experimentellen Daten für die Adsorption von Cs an W, daß die Bindungsenergie mit zunehmender Besetzungsdichte zunimmt. Von einer gewissen Dichte an kann die Adsorption nur noch atomar, nicht mehr in Ionenform erfolgen, wobei zunächst diese Atome zu je vier als unmittelbare Nachbarn um die erstadsorbierten Ionen herum angelagert werden. Die erzeugten Dipolmomente sind recht klein. (Später, bei noch höheren  $\theta$ , adsorbierte Atome sollen sogar in umgekehrter Richtung polarisiert werden und damit die Austrittsarbeit der Elektronen erhöhen.) Der Einfluß der Temperatur (20) äußert sich in einer Zunahme der Dipolmomente der adsorbierten Ionen, während die Momente in den später adsorbierten Atomen abnehmen. Die Photoemission im weißen Licht zeigt einen entsprechenden Verlauf, erst schnelle, dann immer langsamere Zunahme mit  $\theta$  bis zu einem Maximum: bei der Adsorption von Na an W wurde dann bereits wieder eine Abnahme beobachtet.

Andererseits ist doch mit steigender Temperatur zunehmend eine rege Verdampfung und Kondensation im Film wie auch eine Diffusion in der Schicht möglich, wozu eine thermisch gelieferte Aktivierungsenergie von 0,61 V als erforderlich errechnet wird. Die Wanderungsgeschwindigkeit der adsorbierten Partikel hängt von der Besetzungsdichte ab. Man findet experimentell ziemlich hohe Werte der „Wanderungswärme“, z. B. für Cs an W 14000 cal für die zur Oberflächendiffusion nötige Aktivierungsenergie. Aus deren Vorhandensein wird auch geschlossen, daß die Adatome nicht beliebige Stellen einnehmen und daß sie insbesondere bei genügend hoher Temperatur „zwischen diskreten Adsorptionsstellen hin und her springen“. Dies muß wohl eine höhere Beweglichkeit sogar auch für die erste Schicht bedeuten! Diese jedoch („Sättigung“) ist schon wie eine „zweidimensionale Keimschicht“ eines aufwachsenden Cäsiumkristalls auf den (110)-Flächenelementen, die ausweislich anderer Untersuchungen bei solchen Arbeitsbedingungen das Wolfram begrenzen. Es ist nämlich

für Wolfram  $d_{100} = 3,155 \text{ \AA}$  und für Cäsium  $d'_{100} = 6,17 \text{ \AA} \sim 2 \times d_{100}$   
 $d_{110} = 4,46 \text{ \AA}$   $d'_{110} = 8,726 \text{ \AA} \sim 2 \times d_{110}$ ,  
 so daß bei der Sättigungsbelegung von  $3,563 \times 10^{14}$  Atomen/cm<sup>2</sup> auf  
 4 Wolframatomte der Grenzschicht ein Cäsium entfällt<sup>1)</sup>.

Die Adsorption neutraler dipolfreier Moleküle an der Oberfläche von Stoffen mit homöopolarer Bindung kann offensichtlich genau so nur durch VAN DER WAALSSche Kräfte bewirkt werden, wie solche auch das Wachstum derartiger Kristallgitter in der Folge verursachen, wie auch ihnen ihren Zusammenhalt geben. Nützt man die neuen quantenmechanischen Ansätze von F. LONDON über die VAN DER WAALSSchen Kräfte zur Berechnung von Adsorptionsenergien für einen solchen Fall aus, wie dies für Kohle DE BOER und CUSTERS (15) taten, so bekommt man nicht die richtige Größenordnung. Das Potential wird aber an Spalten, Rissen, Hohlräumen stark vergrößert. Die molekulare Rauigkeit der Oberfläche bringt das Potential schon in die richtige Größenordnung; es zeigt sich, daß das bekannte gute Adsorptionsvermögen der Kohle und ähnlicher Stoffe „auch energetisch durch die große Oberflächenstruktur bedingt ist“. Schon LANGMUIR erklärte früher die amorphen Adsorbentien für „ungesättigte“ und daher stärker adsorbierende! Die durch VAN DER WAALSSche Kräfte adsorbierten Moleküle suchen naturgemäß die Stellen auf, wo sie die meisten direkten Nachbarn finden; im allgemeinen werden sie also bei Kristallen über der Mitte der Elementarmaschen angelagert zu erwarten sein. An herausragenden Spitzen und Kanten werden sie nicht adsorbiert. Die adsorbierten Moleküle ziehen einander an. Es scheint verständlicherweise eine Sättigung der monomolekularen Belegung hier nicht zu entsprechen, vielmehr scheint ein allmählicher Übergang nach außen hin stattzufinden, während gleichzeitig eine Beweglichkeit in der Schicht sich gut anzeigt, deren starke Temperaturabhängigkeit ebenfalls auf Rechnung einer nicht gleichförmigen Bewegung, sondern eines sprunghaften Wechsels von einem „Attraktionszentrum“ zum anderen gesetzt wird (vgl. VOLMER (28\*)).

Beispiele für die gerichtete Adsorption organischer Moleküle von Kettenbau liegen z. B. an den Filmen vor, wie sie von J. J. TRILLAT und H. MOTZ (170) auf dünne Goldfolien aufgebracht wurden. Die erhaltenen Elektronenbeugungsbilder von Paraffinen, festen Fettsäuren, festen Alkoholen werden dann gleich befunden; es ist daraus zu schließen, daß sie alle mit ihren Ketten senkrecht zur Oberfläche der Goldblättchen orientiert sind, wobei die Art der endständigen aktiven Gruppe kaum Einfluß hat und der gegenseitige Abstand also nur durch den Umfang der gleichen Kohlenstoffkette bedingt ist.

<sup>1)</sup> Über die für die Technik bedeutungsvollen besonderen lichtelektrischen Eigenschaften derartiger Adsorptionsfilme von Alkalimetallen gab R. SUHRMANN (163) vor nicht langer Zeit einen eingehenden Bericht.

Es erinnert dies vollständig an die gleich orientierten Schichten derartiger Dipolmoleküle auf Wasser, wobei bekanntlich die Carboxylgruppe hydratisiert, d. h. der Wasseroberfläche zugekehrt, der hydrophobe Rest ihr abgekehrt ist. (Auch hier entsteht übrigens durch teilweise Dissoziation der Carboxylgruppen eine elektrische Doppelschicht!) Bei langgestreckten Molekeln ist es im Grunde die Anordnung, wie sie der von G. FRIEDEL für smektische Phasen entworfenen eigentümlich ist. — Solche Oberflächenfilme mögen oft als nicht beachtete Verunreinigungen auftreten und so Fehldeutungen von Elektronenbeugungsdiagrammen verursachen. Jedenfalls stellten die Genannten fest (171), daß Diagramme von Filmen aus Nitro- und Azetylcellulose, von Celluloid, Polyoxymethylen u. a. mit den Röntgenogrammen nicht übereinstimmen, praktisch aber identisch waren. Man erhält also gar nicht die Diagramme der zu untersuchenden Stoffe, sondern die der adsorbierten aliphatischen Verunreinigungen. Dies kann auch dadurch bewiesen werden, daß jene Diagramme mit steigender Temperatur schwächer werden und durch sorgfältige Reinigung tatsächlich verschwinden. Über gleiche Erfahrungen berichtete auch G. NATTA (113).

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse für die Oberflächen heteropolarer Adsorbentien mit ihren elektrischen Feldern auf Grund der unabgesättigten Restvalenzen der Ionen der Grenzfläche. Hier hat insbesondere DE BOER mit Mitarbeitern (8ff.) klargestellt, daß durchaus nicht etwa allein die elektrostatischen Kräfte der Ionen maßgebend sind und daß es von der Art des Adsorptivs abhängt, welche Bedeutung daneben VAN DER WAALSSche Kräfte gewinnen. Für ein neutrales Gebilde (Atom, dipolfreies Molekül) kann allgemein gesagt werden, daß es dort abgelagert wird, wo die Summe der Energien am größten ist. Das kann an den von den elektrostatischen Kräften bevorzugten Stellen sein, ist es aber nicht etwa an herausragenden Spitzen oder Kanten. Die adsorbierten Teilchen suchen auch hier die Stellen mit den meisten Nachbarn und ordnen sich daher über den Mitten der Gittermaschen an; die Partikel ziehen einander an. — Die Adsorption durch elektrostatische Polarisierung ist nach DE BOER und CUSTERS (a. a. O.) nur dann der VAN DER WAALSSchen Adsorption nicht untergeordnet, wenn die adsorbierten Gebilde klein sind oder wenn es sich um Adsorptionsstellen an herausragenden Spitzen und Kanten handelt; dort ist sie am größten. Anordnung der adsorbierten Teilchen über den Gitterionen wird hier angestrebt, während gleichgerichtete induzierte Dipole einander abstoßen.

Moleküle mit nicht zu kleinen oder peripherisch angeordneten permanenten Dipolen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , organische OH-Verbindungen) werden



vorzugsweise durch Dipolbindung adsorbiert. Es werden z. B. Phenolmoleküle an einer Kochsalzoberfläche mit der OH-Gruppe an den Cl-Ionen adsorbiert, während der Benzolring der Moleküle hauptsächlich durch VAN DER WAALSSche Adsorption mit der flachen Seite der Oberfläche parallel angeordnet wird. Hierzu ist vielleicht notwendig, erläuternd zu bemerken, daß im Falle des peripheren OH-Dipols oder sonst allgemeiner eines induzierten Dipols der positive Pol, das ist bei (OH) also das H, dem Anion des Gitters zugewendet wird, ferner daß die zunächst aus Platzgründen vielleicht erstaunende Anordnung des ganzen Moleküls leichter ermöglicht wird durch eine für das Molekül nach den Dipoluntersuchungen anzunehmende Winke lung des Ringes gegen die periphere Gruppe (vgl. VAN ARKEL-DE BOER (19\*), S. 287). In diesem Falle ist auch diese Adsorptionsenergie viel größer als die durch VAN DER WAALSSche Kräfte und wird an den oben genannten exponierten Stellen noch größer. Die adsorbierten gleichgerichteten Dipole ordnen sich über den Gitterionen an (vgl. auch S. 420), stoßen einander ab und suchen sich möglichst weit voneinander zu entfernen. Dies rührt von der Ausrichtung der Dipole im Film her, wodurch die ohnedies vorhandenen Anziehungskräfte mehr oder weniger kompensiert werden (vgl. auch VOLMER (28\*)).

Der Nachweis, daß die Adsorption in der geschilderten Weise vor sich geht, kann auf eine unabhängige Weise erbracht werden. Ganz allgemein ändert sich die Lichtabsorption eines Moleküls mit der Adsorption (DE BOER (13)). Eine dem Molekül eigene Absorptionsbande muß dann eine Verschiebung aufweisen. Die Richtung der Verschiebung hängt ab von dem Anteil ( $Q_A - Q'_A$ ) in der folgenden Gleichung

$$h\nu = \Delta E + Q_A - Q'_A.$$

$Q_A$  kennzeichnet den unangeregten,  $Q'_A$  den angeregten Zustand <sup>1)</sup>:  $\nu$  ist die Frequenz der Absorptionsbande,  $\Delta E$  die Energiedifferenz der allgemeinen Gleichung  $h\nu = \Delta E$ . So sind beispielsweise von DE BOER und CUSTERS (16) für an vakuumsublimierten Schichten von  $\text{CaF}_2$  adsorbierte Paranitrophenolmoleküle Lichtabsorptionskurven, übrigens bei niederen Dampfdrucken und damit sehr langsamer Ausbildung des Gleichgewichtszustandes, aufgenommen: es ist eine starke Rotverschiebung für das Absorptionsmaximum bei 360—370  $m\mu$  nachgewiesen. Das elektrostatische Feld der  $\text{F}^-$ -Ionen der Oberfläche setzt die Wirkung des H der Hydroxylgruppe herab und ruft die gleiche Verschiebung hervor, die auch die Entfernung des H, also die Ionisierung, bewerkstelligte. Demgegenüber erscheint das Spektrum adsorbierten Jods — die Jodsicht sieht braun, nicht violett aus — verglichen

<sup>1)</sup> Das Molekül im angeregten Zustand  $A'$  befindet sich dabei nicht in arteigener Gleichgewichtslage ( $Q_{A'}$ , wo  $Q_{A'} \neq Q'_A$ ), sondern dem FRANK-CONDON-Prinzip zufolge befindet es sich in dem gleichen Abstand wie die unangeregte Molekel  $A$ !



mit dem des freien Jods, nach kurzen Wellen hin verschoben. Hier tritt eine Erhöhung der absorbierten Energie ( $Q_A - Q'_A$ ), eine Arbeitsleistung gegen die Adsorptionskräfte auf. Es ist auf die Ähnlichkeit mit dem Spektrum des festen Jods und der Trijodide hier besonders hinzuweisen <sup>1)</sup>.

Adsorption durch VAN DER WAALSSche Kräfte nahm F. DURAU (32) für die von ihm bei sehr verfeinerter Versuchstechnik untersuchte reversible Adsorption von Gasen an Kochsalzpulver von wohldefinierter Oberfläche an. Es zeigte sich dabei vor allem, daß, wenn die Oberfläche sehr rein und verhältnismäßig frei von Gitterstörungen war, bei niederen Drucken überhaupt nur eine erstaunlich geringe Menge adsorbiert wurde, die bei weitem nicht einer monomolekularen Schicht entsprach. In der Tat wird die Molekülattraktion bei Gasen von niederem Siedepunkt gering, daher auch die Verweilzeit und die Adsorption an kristallinen Oberflächen gering sein. Die Adsorption steigt mit dem Siedepunkt des Adsorptivs an. Ein etwa vorhandener Dipolcharakter

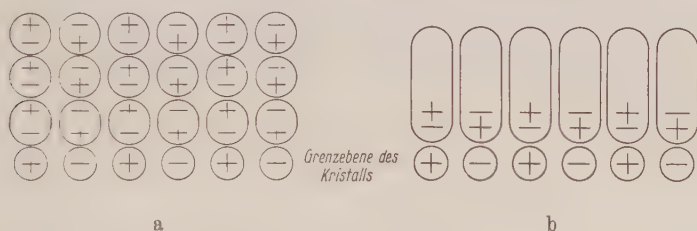


Abb. 12. Adsorption polarisierbarer Moleküle an heteropolaren Gittern.  
Schematisch (nach J. H. DE BOER).

verstärkte sie erklärlicherweise. Gitterstörungen vergrößern infolge ihrer Energie die Menge, wie aus Versuchen mit  $\text{CO}_2$  an erhitztem und nicht erhitztem  $\text{NaCl}$  geschlossen wurde. Doch ist der Beitrag nicht sehr groß und deshalb vor allem auf die Adsorption von Stoffen mit hohem Siedepunkt wirkend.

DE BOERS Untersuchungen haben noch weitere Aufschlüsse gebracht über die Adsorptionsschicht. Der Schluß liegt nahe, daß derartig veränderte adsorbierte Dipole auf weitere Moleküle im Außenraum eine polarisierende Wirkung ausüben werden, dann sind hier auch polymolekulare Adsorptionsschichten zu erwarten. Die Abb. 12 a u. b deuten dies schematisch an. Naturgemäß hängt ein Erfolg dieser Art von der Größe der adsorbierten Moleküle ab.

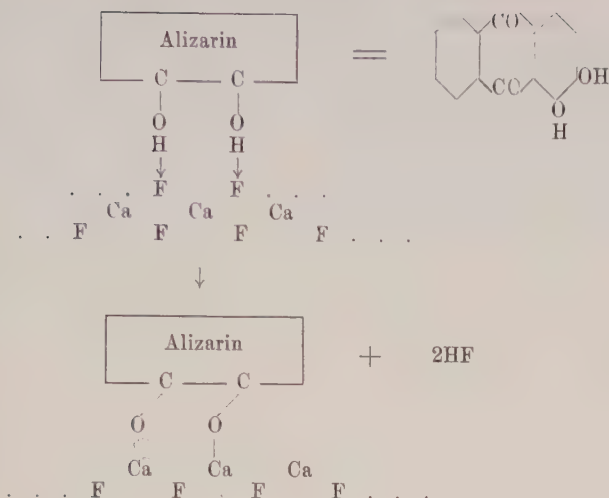
<sup>1)</sup> Vgl. auch D. CHILTON und E. RABINOWITSCH (Z. phys. Chem. B **19**, 107; 1932) über das Spektrum von in Chabasit absorbiertem Jod und zur Möglichkeit, mehrere Maxima im Spektrum auf mehrere verschieden fest gebundene Schichten zurückzuführen! Später hierzu auch DE BOER und CUSTERS (14), vgl. S. 368.

Die Größe der induzierten Dipole wird nach außen hin immer kleiner; die Adsorptionsenergie der  $m$ -ten Schicht ist immer kleiner als die der  $(m+1)$ -ten. Für große Fettsäuremoleküle z. B. erwartet DE BOER kaum mehr als eine Schicht, da der Abstand des Dipols von den Molekülen der nächsten Schicht dann schon zu groß für eine noch merkbare Wirkung wird (Abb. 12 b).

Bei der Adsorption des Paranitrophenols an  $\text{CaF}_2$  ermittelten DE BOER und CUSTERS (16) nun durch obige Messungen, daß noch eine zweite, aber offenbar nur noch eine solche Schicht adsorbierter Moleküle vorhanden sein müsse, die eigenartigerweise optisch unverändert erscheinen, deren OH-Gruppe demnach nicht beansprucht ist. Und zwar werden solche Moleküle erst adsorbiert, nachdem schon ein gewisser Anteil der ersten vorhanden ist, dann aber in zunehmender Menge, zuletzt hauptsächlich nur noch sie. Sie können nur als durch VAN DER WAALSSche Adsorptionskräfte gebunden vorgestellt werden. Über die Art ihrer räumlichen Lagerung geben die Forscher keine genaue Auskunft. Nach allem scheint ihnen aber eine ziemlich feste Lage zugebilligt zu werden. „Bei vollbesetzter Adsorptionsschicht sind nach Messungen ebenso viele Moleküle der ersten wie der zweiten Art vorhanden.“

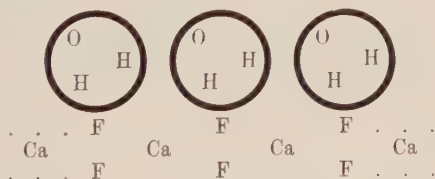
Nicht auf alle interessanten Erscheinungen kann hier in den Einzelheiten eingegangen werden.

So sind für uns vor allem die plausiblen, wenn auch keineswegs abgeschlossenen Überlegungen von DE BOER (12, 18) von Interesse, die maximalen Besetzungszahlen jener organischen Dipolmoleküle am gleichen Adsorbens, den vakuumsublimierten Erdalkalihalogenid-schichten, mit ihrer Gestalt und Raumbeanspruchung in Beziehung zu setzen. Ermöglicht sind derartige Zahlen überhaupt bei diesen mikrokristallinen Beschlägen dadurch, daß auf unabhängige Weise die Oberflächen sehr gut bestimmt werden konnten (Alizarinbelege, Wasseradsorption). Die Belegung mit Alizarin war dadurch besonders aufschlußreich, daß bei höherer Temperatur eine Oberflächenreaktion unter Entweichen von Fluorwasserstoff erfolgt, wie durch das nachfolgende Schema leicht verständlich darzustellen ist. Es ist je ein Alizarinmolekül an zwei Reaktionsstellen F der Oberfläche gebunden. Der durch dieses Schema angezeigte „gebundene“ Zustand der Alizarinreste kann optisch nachgewiesen werden (vgl. S. 362). Die Spektralbeobachtungen an den adsorbierten Alizarinschichten fügen sich insgesamt dem vorher entworfenen Bild erfreulich ein. In den nach der Reaktion gebundenen Schichten kann man für die Betrachtung „Alizarinionen“ nach DE BOER (10) annehmen, die man dann eigentlich mit den freien Ionen, wie sie etwa in den Lösungen der Alkalializarate vorkommen, zu vergleichen hätte. Diese absorbieren im roten Teil des Spektrums, wie schon deren blaue Farbe anzeigt.



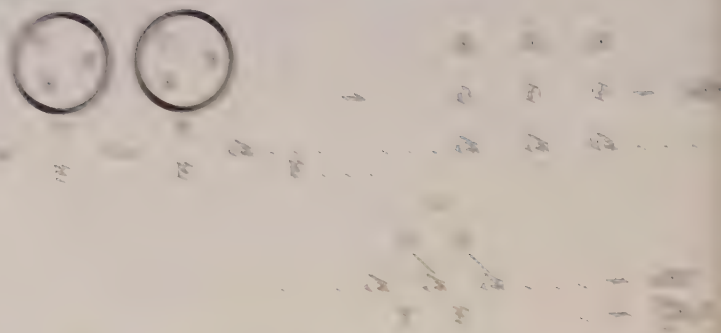
(Im Molekül sind diese Ionen gewissermaßen durch die H<sup>+</sup> sehr stark polarisiert, so daß die Absorption stark nach kurzen Wellen verschoben ist: Das Maximum der Absorption liegt im Ultraviolett, dementsprechend zeigen der Dampf wie auch eine amylalkoholische Lösung gelbe Farbe.) Die Erdalkalimetallionen des Trägergitters dieser von DE BOER untersuchten Schichten nun wirken schwächer polarisierend als das H<sup>+</sup> und zwar in der bekannten Reihenfolge Ca > Sr > Ba. Tatsächlich ist beim Ca das Absorptionsmaximum mehr nach dem Ultraviolett hin gelegen. Im reinen adsorbierten Zustand liegt dieses noch mehr gegen das Ultraviolett verschoben, da die soeben geschilderte Wirkung der H<sup>+</sup> durch dessen Polarisation durch das unterliegende Gitter abgeschwächt ist, dabei aber durch F<sup>-</sup> stärker als durch Cl<sup>-</sup>: es wird auch beobachtet, daß das Maximum bei Verwendung von CaF<sub>2</sub> mehr als bei BaCl<sub>2</sub> gegen das rote Ende hin abgerückt ist.

Die Adsorption der kleinräumigen Wasserdipole mit großem Dipolmoment besetzt jedes F durch einen Dipol; nach DE BOER schematisch:



Die Schicht kann quantitativ durch Einwirkung von Cäsium bestimmt werden. Bei 400° C findet hier eine „Dampfhydrolyse“ statt. An jedem O<sup>2-</sup> der entstehenden äußersten Schicht kann dann wieder

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen sind die Resultate der in der Tabelle angegebenen Versuche.



Die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen sind die Resultate der in der Tabelle angegebenen Versuche.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen sind die Resultate der in der Tabelle angegebenen Versuche.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen sind die Resultate der in der Tabelle angegebenen Versuche.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen sind die Resultate der in der Tabelle angegebenen Versuche.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen sind die Resultate der in der Tabelle angegebenen Versuche.



der Adsorption) aufgegeben wird und eine Schief- oder Senkrechstellung zur adsorbierenden Oberfläche erreicht wird. „Dies wird der Fall sein, wenn die VAN DER WAALSSchen Anziehungskräfte der Phenylreste untereinander die zwischen der Oberfläche und den Phenylresten überwinden können.“

Wir waren bisher stillschweigend einer sehr wichtigen Annahme von DE BOER gefolgt. Die Oberflächen dieser sehr feinen, mikrokristallinen Beschläge wurden als F-Ebenen der Form {111} vorgestellt. Diese Annahme hat der Forscher im Grunde erst aus den geschilderten optischen Effekten, insbesondere dem Vergleich der Wirkung der verschiedenen Erdalkalisalze, gewonnen, sonst aber nicht direkt erhärten können. Fein gemahlenes und geschlämmtes Flußspatpulver, das man wohl als von Spaltflächen (111) begrenzt ansehen darf, zeitigte später mit Alizarin die gleichen Ergebnisse wie jene im Vakuum durch Sublimation erzeugten Schichten<sup>1)</sup>. Es kann darin ebenso eine Stütze für die Berechtigung der obigen Annahme gesehen werden wie in der Tatsache, daß alle bekannten, künstlichen Darstellungen von Flußspat auf verschiedenstem Wege bei höherer Temperatur Oktaeder, höchstens unter Beteiligung des Würfels, ergeben<sup>2)</sup>. Mißlich für alle dargelegten Folgerungen bleibt, daß die von DE BOER untersuchten Beschläge eine erheblich größere Oberfläche besaßen als die von ihnen eingenommene Fläche im Versuchsapparat, so daß zusätzlich ein feinlamellarer Aufbau nach (111) angenommen werden mußte, der bei Sinterungsprozessen tatsächlich auch eine zunehmende Verringerung der adsorbierenden Oberfläche erkennen ließ. — Von Versuchen, Ansätze auf Grund einer anderen Annahme über den kristallographischen Charakter der Grenzflächen rechnerisch durchzuprüfen, wird nicht berichtet.

Erwartungsgemäß konnten DE BOER und Mitarbeiter (17, 19) das stärkst deformierbare Cäsiumatom an Salzschieben in mehrfacher Schicht adsorbieren. Die Einstellung des Gleichgewichts kann dabei sehr schön an  $\text{CaF}_2$  unter allmählich tiefer werdender Blaufärbung in 2 Tagen beobachtet werden. Vielleicht ist die Bedeckung auch auf der Oberfläche ungleichmäßig! — Die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Unterlage ist hierbei besonders drastisch:

<sup>1)</sup> Bei der Adsorption an fein gemahlene Flußspatpulver hatten sich, verglichen mit den Erfahrungen an vakuumsublimierten Schichten, starke Unterschiede der Adsorptionswerte ergeben. Als Ursache wurde die Adsorption von Wassermolekülen erkannt (18), die auch im Hochvakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  selbst nach Wochen nicht zu beseitigen war. Diese schädliche, überall leicht auftretende Wirkung des Wasserdampfes kann bei jeglichem Adsorptionsversuch nicht genug beachtet, ja eigentlich nur unter außergewöhnlichen Vorsichtsmaßnahmen gänzlich vermieden werden. Viele Versuchsergebnisse mögen durch Nichtbeachtung dieses Faktors gefälscht sein! Vgl. schon S. 356.

<sup>2)</sup> C. HINTZE, Handb. d. Min. I, 2485.

auf  $\text{CaF}_2$  tiefblaue Farbe, auf  $\text{BaF}_2$  oder  $\text{NaF}$  mit einem Stich ins Rötliche, auf  $\text{NaCl}$  grau. Das Maximum der Absorption verschiebt sich dabei mit zunehmender Schichtdicke zu kleineren Wellenlängen. Ähnlich sind Beobachtungen an Rubidium und Kalium. Die lichtelektrische Empfindlichkeit im weißen Licht steigt mit zunehmender Menge bis zu einem Maximum, das vielleicht der vollen Belegung mit einer monomolekularen Schicht entspricht (was schon früher für Cs auf oxydiertem Wolfram J. A. BECKER (1926) hinsichtlich des glüh-elektrischen Emissionseffekts behauptet hatte).

BR. WHIPP (181) verwendete schon definierteres Kristallmaterial in Gestalt von Würfelchen von KJ von etwa 2 mm Kantenlänge (mit einer allerdings dann doch noch ein wenig unsicheren Schätzung der Oberfläche des gesamten verwendeten Pulvers!), um daran die Adsorption von Jod aus Dampf bei niederen Drucken und bei  $0^\circ\text{C}$  zu messen. Beim Sättigungsdruck stellte er eine bimolekulare Adsorptionsschicht fest, deren äußere Belegung etwas loser gebunden vorgestellt wird, also offenbar grundsätzlich nach der von DE BOER beschriebenen Art, aber doch, wenn voll besetzt, von stark behinderter VOLMERScher Beweglichkeit. Die Zahl der adsorbierten Moleküle ist dann etwa das Doppelte der Zahl von Ionen einer Sorte in der Grenzfläche des Adsorbens. Aus Raumgründen können die Jodmoleküle gerade nur so adsorbiert sein: Die Anordnung der so adsorbierten Moleküle auf (001) von KJ ist dann in jeder Schicht sehr angenähert die einer Endfläche im rhombischen Jodkristall. Die Ausführung der leider vorläufig unterbliebenen Lichtabsorptionsmessungen wäre daher von höchstem Interesse (vgl. S. 363). —  $\text{KJ}_3$  soll als gesonderte Phase nicht gebildet sein.

Die Adsorption von Ionen aus dem verdünnten Dampf schließlich hat STRANSKI, soweit man arteigene Ionen als Adsorptiv in Betracht zieht, bereits theoretisch unter vereinfachenden Voraussetzungen für den einfachen Bautypus AB ( $\text{NaCl}$ ) untersucht (vgl. Teil I. B II 3). Seine Ansätze entsprechen den Erwartungen: Stärkste Lokalisation der adsorbierten Teilchen zu einem starren Film ohne jegliche Bewegung, es sei denn die des zeitweiligen Unbesetztseins. Jede Ladung ist dort adsorbiert, wo sie im wachstumsmäßig fortgesetzt gedachten Gitter sitzen würde, also beispielsweise bei der schachbrettartigen Verteilung der Ladungen in den vollständigen Flächen über einem entgegengesetzt geladenen Gitterion. Die Adsorption der Kationen und Anionen ist äquivalent. Die Adsorptionsenergie wird wohl gleich der Anlagerungsenergie zu setzen sein, und es ist die des Kations gleich der des Anions

$$E_{\text{Kt}} = E_{\text{An}}.$$

Ein erster Adsorptionsfilm, im Sättigungsgleichgewicht vollständig besetzt, ist angelagert; Wachstum des Kristallgitters findet statt

durch fortgesetzte weitere Adsorption, jedoch erst bei einer bestimmten Übersättigung.

Berücksichtigt man die Deformierbarkeit der Ionen (vgl. Teil I, S. 170), so zeigt sich ein gewisser Unterschied in den Anlagerungsenergien. Es ist

$$E_{\text{An}} > E_{\text{Kt}},$$

wo die  $E$  „mittlere“ Adsorptionsenergien bedeuten; die größeren und leichter deformierbaren Anionen sind leichter anzulagern und schwerer abzutrennen. Theoretisch muß eine derartige Oberfläche im Vakuum einen geringen Unterschub an Kationen besitzen und demgemäß eine negative Aufladung zeigen. Das Ergebnis gewisser Versuche ist schon als experimenteller Beleg hierfür gewertet worden (141). Immer aber muß natürlich die Gleichung gelten

$$E_{\text{Kt}} + E_{\text{An}} = U_{\text{KtAn}},$$

wo  $U$  die mittlere Gitterenergie bedeutet.

Grundsätzlich gilt für die Adsorption fremder Ionen in allem dasselbe.

#### 4. Adsorption aus Lösungen, insbesondere von Ionen an heteropolaren Gittern

Gehen wir schließlich zu Lösungen über, so wendet sich das Hauptaugenmerk schon aus praktischen Gründen auf die Adsorption von Ionen an heteropolaren Adsorbentien. Die Kompliziertheit derartiger Systeme bringt es mit sich, daß hier trotz einer unvergleichlich größeren Zahl von Arbeiten noch so wenige allgemein anerkannte, leitende Gesichtspunkte zutage getreten sind, daß noch in neuerer Auflage in einem bisher so anerkannten Sammelwerk wie der „Kapillarchemie“ von H. FREUNDLICH (23a\*) von einer nur „ganz vorläufigen“ Darstellung der einschlägigen Tatbestände gesprochen wird, die schnell überholt sein könnte. Es steht dieses unbefriedigende Ergebnis in einem auffallenden, starken Gegensatz zu der Tatsache, daß doch von seiten des Adsorbens her über die wirkenden Kräfte hier einzig eine gewisse Klarheit herrscht.

Gehen wir bei dem Versuch eines für unsere Zwecke geeigneten Überblicks von einem „Äquivalentkörper“ aus, d. h. einem mit seiner reinen, wässrigen, gesättigten Lösung im Gleichgewicht befindlichen heteropolaren Kristall. Dabei ist das Gleichgewicht dynamisch verstanden, d. h. es finden ebensoviele Bausteine den Weg durch Lösung in die umgebende Mutterlauge zurück wie in umgekehrter Richtung angelagert werden. Für eine bestimmte „mittlere“ Stelle der Oberfläche (STRANSKI, Teil I) ist daher für einen gegebenen Augenblick die Wahrscheinlichkeit, daß sie besetzt oder unbesetzt ist, gleich. An diesem Körper erfolgt eine adsorptive Anlagerung der arteigenen Ionen unter teilweiser Dehydratation, wobei unter Hydratation be-



kanntlich die Polarisierung des ein Ion umgebenden Wassers verstanden ist derart, daß dieses von einer Hülle gerichteter Wasserdipole in mehrfacher Schicht umgeben ist, die ihren der Ladung des Ions entgegengesetzten Pol ihm zukehren.

Die Erwartung, daß unter solchen Umständen eine äquivalente Adsorption beider Ionen stattfindet, bestätigt sich nach der allerdings nicht sehr umfangreichen Erfahrung im allgemeinen nicht. Ausgehend von dem Einfluß der vorher kurz skizzierten Polarisierbarkeit der Ionen auf die Anlagerungsenergie ist dies auch zu verstehen. Auch ist die Ionenbeweglichkeit auf Grund der unterschiedlichen Größe von Kation und Anion verschieden, ebenso die Hydratationsenergie ( $H_{Kt} > H_{An}$ ). Bedenken wir bei der Hydratation auch, daß man es da bei der Ionengröße mit dem durch die gebundenen Wassermoleküle vergrößerten „scheinbaren“ Ionenvolumen der Lösung (Hydratvolumen) zu tun hat, dessen Größe und Beweglichkeit eine andere als die der wahren des freien Ions ist. Die Wasserhülle ist nun aus elektrostatischen Gründen bei kleinen Ionen (gleicher Ladung) größer als bei großen. Die Beweglichkeit dieser hydratisierten Ionen steigt also z. B. in der Reihe der Alkalien vom Li zum Cs, während damit die Zahl gebundener  $H_2O$ -Dipole fällt. (Vgl. zu diesen Fragen eingehender vor allem VAN ARKEL und DE BOER (19\*)).

E. LANGE und P. W. CRANE (88) kamen durch weitere Überlegungen (in denen auch die Dehydratationsenergien und die Benetzungsarbeiten nicht unberücksichtigt blieben) zu der Erwartung, daß auch in wässriger Lösung eine bevorzugte Adsorption der Anionen und somit eine negative Aufladung der Gitteroberfläche vorhanden sei. Am Silberjodid, das ihnen in Form ausgeflockter Mikroniederschläge vorlag, bestätigten sie in der Tat ein gegenüber der gesättigten Lösung vorhandenes, reproduzierbares negatives Potential von  $-4 \pm 1$  Millivolt. Wahres Gleichgewicht herrschte erst für eine  $4 \cdot 10^{-6}$  n  $AgNO_3$ -Lösung. Eine steigend negative Ladung, wenn man vom Bromid zum Jodid übergeht, verläuft symbar der steigenden Deformierbarkeit der Halogenionen in dieser Richtung und steht mit der gekennzeichneten Auffassung in Einklang. Man beachte, daß in diesen Beispielen Kristalle vorliegen, die sich durch einen Übergangscharakter im Bindungstypus auszeichnen wie  $AgJ$  und in dem  $Ag^+$ -Ion ein stark deformierend wirkendes Kation einer Nebenreihe besitzen. J. F. KING und P. R. PINE (70) machten später die gleiche Feststellung bezeichnenderweise am Thalliumjodür; auch hier ist in der neutralen Lösung negative Aufladung. — Für typisch heteropolare Salze mit wesentlich schwächeren Polarisierungseigenschaften ihrer ionistischen Partner mag der Nachweis einseitiger Aufladung wohl sehr viel schwieriger sein, ja der Äquivalenzpunkt praktisch bei der neutralen Lösung liegen.



Eine Adsorption der eigenen Gitterbausteine an einem Ionen-gitter ist schwer nachweisbar. Man nimmt fremde Ionen zum grundsätzlichen Studium der Erscheinung zu Hilfe. Gerade mit Hinblick auf unser eigentliches Thema ist das von besonderem Vorteil.

Wieweit allein eine Austauschadsorption dabei vorliegt, indem etwa Verunreinigungen angehörige Ionen gegen solche der Lösung ausgetauscht werden, wie es von amorphen Adsorbentien seit langem feststeht, ist hier meist wohl schwer zu entscheiden. Auf diese Weise können aber, wie man sieht, Versuchsergebnisse durchaus gefälscht werden.

Im Experiment wird dabei im allgemeinen immer nur eines der beiden entgegengesetzt geladenen Ionen einer Salzlösung, direkt oder indirekt, auf sein Verhalten gegenüber dem Adsorbens untersucht. Das Ergebnis aller derartiger Untersuchungen ist also nicht dahin falsch zu verstehen, daß etwa grundsätzlich eine einseitige „polare“ Adsorption in Frage käme.

Statt einer „äquivalenten“ Adsorption, wie sie z. B. A. PINKUS und L. DE BROUCKÈRE (21a, 125) für  $\text{HCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  an feinkristallinen Niederschlägen von  $\text{BaSO}_4$  für ein weites Konzentrationsgebiet gefunden haben wollen, sind vielfach kompliziertere Erscheinungen beobachtet, über die eine einmütige Anschauung keineswegs erzielt ist. I. M. KOLTHOFF (75) machte insbesondere auf die „hydrolytische“ Adsorption von Salzen der Alkalimetalle<sup>1)</sup> aufmerksam. Der Name besagt, daß nur die „Säure“ ( $\text{H}^+$ ) auswählend vom Anion adsorbiert wird, während äquivalente Mengen Base ( $\text{OH}^-$ ) in Lösung frei werden. Seine „molekulare“ Adsorption starker anorganischer Säuren ist wohl umstritten<sup>2)</sup>. Manche halten jene erstgenannte auf Grund selektiver Eigenschaften für die primäre, der gegebenenfalls als sekundäre eine „molekulare“ Adsorption folgen kann, die damit eine Verminderung der ersten oder gar eine Umladung erzielt.

Fortschritte in der Erkenntnis der Molekularkinetik an Grenzflächen hat hier insbesondere die Beschäftigung mit radioaktiven Stoffen gebracht. Aus den Untersuchungen über Fällungsmethoden zwecks Anreicherung dieser wertvollen Elemente war schließlich eine sehr fruchtbare Arbeitsweise erwachsen, die sog. radioaktive Indikatorenmethode. Sie liefert die Möglichkeit, bestimmte Ionen jenseits aller Grenzen chemisch-analytischen Nachweises, bis zu praktisch unwägbaren Mengen herunter, quantitativ zu ermitteln und läßt sich so für bestimmt geleitete Experimente über Adsorptionen ausnutzen.

Die Methode kann sehr leicht dazu dienen, das Gleichgewicht an der Grenzfläche als ein dynamisches nachzuweisen. Indiziert

<sup>1)</sup> Es sind gerade die, die sonst keinerlei hydrolytische Spaltung erleiden!

<sup>2)</sup> Es wird immer Äquivalenz gefunden für  $\text{H}^+$  und das Anion!

man beispielsweise eine Bleisalzlösung mit einem radioaktiven Isotop (ThB), so ist nach einiger Zeit der erfolgte kinetische Austausch eines Teiles der Ionen Pb durch ThB aus der Lösung an der mit dieser gesättigten Lösung in Berührung befindlichen kristallinen Grenzfläche nachzuweisen (G. v. HEVESY (63)). Im Grunde ist, worauf schon A. JOHNSON einmal hinwies, das Ergebnis dieser „Austauschadsorption“ eine oberflächliche Mischkristallbildung und die Bezeichnung daher vielleicht ein wenig irreführend. Dies ergibt sich schon aus dem folgenden bekannten und einfachen Versuch. FAJANS und RICHTER (40) fanden, daß von dem von einem Bleisalz mitgefällten Radioelement ThB beim Schütteln mit einer gesättigten  $\text{PbCl}_2$ -Lösung während 24 Stunden nur 1 % wieder gelöst wurde; begünstigt durch gewisse Umkristallisationsvorgänge des Fällungsprodukts war also das ThB im Gitter fixiert.

Es ist dabei auch nach G. TAMMANN (164) möglich, wenn auch nicht sichergestellt, daß bei einem solchen Ionenaustausch nur die Kationen der äußersten Netzebene ersetzt werden, die Anionen aber völlig im Gitterverband verbleiben. Erfahrungen von BRAUN über das unipolare Leitvermögen von Sulfiden, von E. WARBURG über Leitung im Glase schienen ihm dafür zu sprechen. TAMMANN hat diese Vorgänge durch elektrometrische Messungen an metallisch leitenden Mineralien wie auch Zinnsulfür, Bleioxyd verfolgt. Nach seiner Auffassung ist der maßgebende Faktor hier wie bei „Fällungen“ die gegenseitige Stellung der betreffenden Kationen in der Spannungsreihe. Nur solche Metalle werden danach in Fällungen mitgerissen, nur solche werden an Oberflächen „adsorbiert“, die edler sind als das Gefällte bzw. das Adsorbens. Die Bedeutung dieser Erscheinungen, die Notwendigkeit derartiger Untersuchungen für das Studium von Erzlagerstätten ist offenbar. Wachsen z. B. in übersättigten Lösungen, die edlere Kationen enthalten, sulfidische Kristalle, so können auf diesem Wege in sie auch nichtisomorphe Metalle eingehen! Vielleicht ist ein Teil des Silbergehalts der Bleiglanze usw. usw. so zu erklären.

Die radioaktive Indikatorenmethode hat nun dazu verholfen, die Oberfläche adsorbierender Pulver sehr vollkommen zu bestimmen. Auf ihre Zuverlässigkeit ist sie durch kontrollierende mikroskopische Bestimmungen geprüft (vgl. 119); sie ist selbstverständlich unvergleichlich genauer als eine solche, und da diese oft eben gar nicht anwendbar ist, für derartige Adsorptionsversuche geradezu unentbehrlich gewesen<sup>1)</sup>. Leider ist sie ja nur bedingt anwendbar.

<sup>1)</sup> Unaufgeklärt war das Versagen der Indikatorenmethode bei Pulvern von Mineralkristallen wie Bleiglanz, Schwespat, gediegen Wismut u. a. im Gegensatz zu den entsprechenden künstlichen Erzeugnissen (121). Ein solches Versagen bedeutet naturgemäß nicht allein die Unfähigkeit zu merkbarem Ionenaustausch an der Ober-

Zahlreich waren die Versuche, mit ihrer Hilfe dann weiter die Dicken adsorbierter Schichten, insbesondere für den Zustand der maximalen Belegung bei der „Sättigung“, zu bestimmen. Voraussetzung ist nach wie vor der kinetische Austausch an der Grenzfläche und die Einstellung des Gleichgewichts. In einzelnen Fällen ließ sich dies auch ohne radioaktive Isotope unter gewissen Annahmen und mit geringerer Genauigkeit ausführen.

Für die Adsorption von Methylenblau an Diamantpulver beispielsweise, dessen spezifische Oberfläche zwar nur ungenau angegeben werden konnte, fanden F. PANETH und A. RADU (120) dennoch schon frühzeitig, daß eine höchstens monomolekulare Belegung der Oberfläche bei maximaler Adsorption in Frage kommen könnte. Bleisulfatpulver, dessen Oberfläche sehr genau nach der radioaktiven Indikatorenmethode bestimmt war, wurde mit dem Farbstoff Ponceau 2R bis zur Erreichung der Sättigung der Adsorption behandelt (F. PANETH und W. VORWERK (122)). Aus den erhaltenen Daten ließ sich berechnen, daß auch bei Sättigung höchstens etwa 30% von einer monomolekularen Schicht des Farbstoffes bedeckt war (dies allerdings unter Zugrundelegung einer bestimmten Annahme über die von einem Molekülrest eingenommene Fläche). Es kamen auf je 11  $\text{PbSO}_4$  ein Molekül Farbstoff. Ähnliche Ergebnisse hatten F. PANETH und W. THIMANN (121) für andere Adsorbentien und Farbstoffe.

Eine sinngemäße Erweiterung der radioaktiven Indikatorenmethode auf die elektrochemische Abscheidung von Metallen nahm O. ERBACHER (36) vor, wobei die in der Reaktionsfähigkeit unedler Elektronenmetalle gelegenen Nachteile durch Verwendung von Edelmetallen behoben wurden, deren Eigenpotential, etwa durch Beladung mit Wasserstoff oder durch Benutzung eines Mediums, in dem das Edelmetall unter Bildung von Komplexionen löslich ist, unedel gemacht wird<sup>1)</sup>. Dabei wurden auch hier kinetische Austauschvorgänge an der Grenzfläche nachgewiesen, etwa indem sich  $\text{ThB}$  oder  $\text{ThC}$  auf  $\text{Pt}$  oder  $\text{Po}$  auf  $\text{Au}$  (bei Anwendung von salzsaurer Thioharnstofflösung) abscheidet, die nicht im Sinne der bisherigen Erklärung nach der Lokalelementtheorie<sup>2)</sup> nur auf deren Wirkung beruhen. Man erhält dann nur einen maximalen Austauscheffekt von größenordnungsmäßig einatomarer Belegung. ERBACHER nahm gleich-

fläche. Die Berufung PANETHS auf besonders regelmäßigen Gitterbau und auf die molekularkinetischen Vorstellungen VOLMERS blieb widerspruchsvoll und unverständlich. Eine Lösung wird heute angezeigt durch die Theorie der „aktiven Stellen“ (S. 387). Vgl. auch C. A. SLOAT und A. W. C. MENZIES (152) über das Mißlingen regelmäßiger Aufwachsungen an „verschmutztem“ Bleiglanz und die experimentelle Beseitigung von derartigen Mängeln!

<sup>1)</sup> Es eröffnet sich hier die Möglichkeit, die absoluten Oberflächen von Metallen auf einem neuen Wege experimentell sehr genau zu ermitteln (O. ERBACHER (36 a)).

<sup>2)</sup> Vgl. G. v. HEVESY und M. BILTZ, Z. phys. Chem. B 3, 271; 1929.



mäßige Verteilung der abgeschiedenen Menge an, d. h. Beteiligung der gesamten Oberfläche, nicht nur bevorzugter Stellen. Er sah die Begründung einmal in der homogenen Schwärzung von Radiographien; auch wurde praktisch die gleiche Menge abgeschieden, wenn Ecken und Kanten der Metallfläche durch indifferente Substanzen abgedeckt waren.

HABERS Anregung, seine grundlegenden Vorstellungen über Adsorption und Kristallwachstum experimentell nachzuprüfen, wurde schnell aufgegriffen. Man fand alsbald, daß ein Radioelement an einem schwerlöslichen heteropolaren Stoff, Salz oder Oxyd, stark adsorbiert wird, wenn es selbst mit dem Anion des Adsorbens eine in dem betreffenden Lösungsmittel schwerlösliche Verbindung bildet (F. PANETH, „Adsorptionsregel“). So wird z. B. Radium aus  $\text{RaCl}_2$ -Lösungen von  $\text{BaSO}_4$  adsorbiert. K. FAJANS und K. v. BECKERATH (37) fanden, daß ein negativ aufgeladenes Silberhalogenidsol dieses radioaktive Bleiisotop aus einer Lösung mit  $10^{-13}$  g/l stark adsorbiert, und zwar in mit dem Halogengehalt steigenden Maße, das durch  $\text{Ag}^+$  entgegengesetzt aufgeladene nicht merkbar. Nicht anders ist es bei der Erscheinung, daß schwerlösliche Niederschläge ein Radioelement „mitreißen“ (FAJANS mit BEER (38) u. RICHTER (40), „Fällungsregel“), das mit dem Anion desselben unter den Versuchsbedingungen selbst einen solchen Niederschlag geben würde. Es fällt das Wismutisotop  $\text{RaE}$  mit Bariumkarbonat, nicht aber mit Bariumsulfat, mit diesem dagegen  $\text{ThB}$  (vgl. oben). In wägbarer Menge vorhanden, würde Wismut mit Karbonaten und nicht mit Sulfaten gefällt. (Eine analoge Parallelisierung wurde übrigens zwischen dem Kolloidwerden der Radioelemente und der Fällbarkeit der Hydroxyde herausgefunden: F. PANETH (118) nahm an, daß in  $\text{NH}_3$  deshalb diejenigen kolloid werden, die durch  $\text{NH}_3$  gefällt werden, weil gerade sie von spurenweise in den Lösungen vorhandenen kolloiden Oxyden (z. B. Kieselsäure aus Gefäßmaterial) adsorbiert würden).

Die auffälligste und wichtigste Erfahrung bei diesen Versuchen war aber die, daß die Konzentration des Radioelements weit unterhalb des Löslichkeitsprodukts der betreffenden Verbindung lag, das Ion sich also so verhielt, als ob es in großer Konzentration zugegen sei. F. PANETH gab die Erklärung in HABERS Sinne wie folgt: Bei dem kinetischen Austausch an der Grenzfläche Fest-Flüssig wird ein Ion des an die Oberfläche gelangenden Radioelements um so leichter gebunden, je schwächer die rücklösende Kraft des Lösungsmittels ist, m. a. W. je schwerer löslich die Verbindung des Elements mit dem Anion des Bodenkörpers sein würde. Anderenfalls halten die „Restvalenzen“ des Adsorbens auftreffende Ionen nicht oder abgestuft schlechter fest. In diesem



Sinne adsorbiert z. B.  $\text{BaSO}_4$  aus  $\frac{1}{10}$  n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 % ThB, aus 1 n KOH nur 1 %, aus 1 n  $\text{HNO}_3$  wieder 100 % (66).

Eine weitere grundlegende Erfahrungstatsache, deren besondere Auswirkung für das Gebiet der Kolloidchemie hier nicht weiter zu verfolgen ist, sei zunächst an dem folgenden Beispiel beschrieben. Ruft man durch Mischen zweier Elektrolytlösungen  $\text{Kt}_1\text{An}_1$  und  $\text{Kt}_2\text{An}_2$  eine Fällung des schwerstlöslichen Produkts  $\text{Kt}_1\text{An}_2$  gemäß dem Massenwirkungsgesetz hervor, so zeigen die entstehenden Keimkriställchen dann eine negative Aufladung an, wenn der das Anion des gefällten Salzes liefernde Elektrolyt im Überschuß, eine positive Aufladung dagegen, wenn der andere im Überschuß genommen war. Die sich so abstoßenden Kriställchen der Fällung ergeben ein typisches „Sol“ von  $\text{Kt}_1\text{An}_2$ . Die Aufladung wird zurückgeführt auf adsorbierte Ionen des beobachteten Ladungssinnes, wie es die beigegebene schematische Abb. 13 (nach FAJANS und v. BECKERATH) darstellt. Diese „polare“ Adsorption kann man (vgl. oben) aus einer

Überlegung über das relative Maß der wirkenden Kräfte verstehen (vgl. VAN ARKEL-DE BOER (19\*)). Bei dem schwerlöslichen  $\text{Kt}_1\text{An}_2$  kann bei Adsorption von  $\text{An}_2$  durch ein  $\text{Kt}_1$ -Ion der Oberfläche, wobei eine teilweise Dehydratisierung eintritt, die Hydratation durch die elektrostatischen Kräfte überwunden werden, bei der Anziehung der  $\text{Kt}_2$  durch  $\text{An}_2$  aber nicht oder jedenfalls viel seltener, da ja das Salz  $\text{Kt}_2\text{An}_2$  ein leichtlösliches ist; für den Fall des andersartigen Überschusses ist eine entsprechende Überlegung anzustellen. Man ersieht hieraus die Bedeutung der Hydratation und der Löslichkeit für das Verständnis der gesamten Ionenadsorption und ihre vielfältigen, anscheinend so widerspruchsvollen und ebenso widerspruchsvoll gedeuteten Erscheinungen. Jenen in unzusammenhängender Schicht adsorbierten Teilchen fehlen die seitlichen Nachbarn, sie sind also z. T. noch stärker hydratisiert. Es ist dann also wohl

Ads. En. < Anlag. En.,

und diese adsorbierten Partikel haben eine gewisse Beweglichkeit gegenüber einem starren kondensierten Film, zumal bei dessen voller Besetzung.

In der umgebenden Flüssigkeit wird sich (vgl. Abb. 13) gegenüber der adsorbierten Schicht ein Überschuß entgegengesetzter, allerdings noch weitgehender hydratisierter Ionen ansammeln. Zusammen ergeben beide Schichten die bekannte HELMHOLTZsche Doppel-

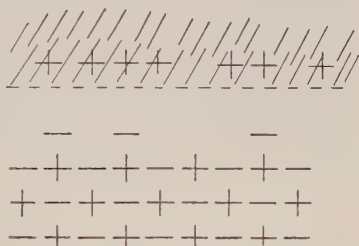


Abb. 13. Aufladung eines „Sols“ mit HELMHOLTZscher Doppelschicht. (Nach K. FAJANS und v. BECKERATH.)

schicht, deren äußere Belegung gemäß GOTY als diffus vorgestellt werde (Abb.!). — Die Erklärung der Stabilität derartiger anorganischer Kolloide durch die beschriebenen Adsorptionsvorgänge ist bekannt (FREUNDLICH, ZSIGMONDY), doch heute nicht mehr unbestritten (176).

Den beiden älteren Regeln, der PANETHSchen Adsorptions- und der FAJANSschen Fällungsregel, war die Bedeutung der Schwerlöslichkeit (Schwerdissoziierbarkeit) der Verbindung des Adsorptivions mit dem entgegengesetzt geladenen des Gitters zugrunde gelegt. Ferner war darin der Gedanke von einer Benachteiligung bzw. Begünstigung des Vorgangs durch den Überschuß eines gleich oder entgegengesetzt geladenen Ions enthalten. Dabei war der weitgehende Parallelismus zwischen Adsorptionsvorgängen aus unendlich verdünnten Lösungen und den Fällungserscheinungen beim Überschreiten des Löslichkeitsprodukts durch das übergeordnete Prinzip der Adsorption gegeben. Insgesamt wurden also diese sämtlichen Erscheinungen auf eine gemeinsame Ursache, die Adsorption, zurückgeführt. Diese selbst wurde durch die genannte Regel mittels der Affinität der „Adsorptionsverbindung“, wenn man so sagen will, als erklärt angesehen. Keimwirkung isomorpher Stoffe, Entstehung fester Lösungen, das ganze Kristallwachstum waren in dieser Form auf der Grundlage der ursprünglichen HABERSchen Idee für grundsätzlich aufgeklärt gehalten. Ganz gewiß erwies sich, neuen Erfahrungen gegenüber, das Prinzip der Schwerlöslichkeit als unzureichend. Dennoch können wir eine gewisse Berechtigung den Bedenken FAJANS' nicht absprechen, die gegen die später von O. HAHN (vgl. 57—59) als „Fällungs- und Adsorptionssatz“ gegebene Formulierung geltend gemacht wurden (39). Diese lautete:

1. Ein Ion wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem kristallisierenden Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlags eingebaut wird, also Mischkristalle mit den Ionen des kristallisierenden Niederschlags bildet. Tut es dies nicht, dann bleibt es im Filtrat, auch wenn seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil beliebig schwer löslich ist.

2. Ein Ion wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlage (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlage eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist.

Zwei Dinge überraschten daran. Das eine ist die bewußte Trennung der Austauschvorgänge und „Mitfällungen“, die wie früher schon einmal durch R. MARC (vgl. S. 401) auf Isomorphie zurückgeführt werden, von den „Adsorptions“erscheinungen. Das widerspricht der üblichen Bedeutung und Anwendung des Begriffs der Adsorption; Adsorptionsvorgänge gehen auch der Keimbildung und dem Kristall-

wachstum voraus. Ferner wurde für die Adsorption zur notwendigen Vorbedingung erhoben, was vorher als eine Begünstigung oder auch Benachteiligung, also nur als eine einen grundsätzlichen Effekt nur quantitativ verändernde Erscheinung galt, nämlich die Aufladung der kristallinen Grenzfläche: die Schwerlöslichkeit wurde dabei zu einem sekundären Faktor herabgedrückt.

Erschien HAHN diese Trennung mit einem gewissen Recht wiederum als zweckmäßig, mindestens für die Analyse der Erscheinungen, in Anbetracht der meist leichten Unterscheidungsmöglichkeit beider Arten von Vorgängen — denn die eine erfolgt quasi unabhängig von den Ausscheidungsbedingungen, die andere ist stark abhängig von Oberflächenausbildung und -ladung und kann weitgehend zurückgedrängt oder erzwungen werden <sup>1)</sup> —, so konnte man FAJANS' Beantwortung insofern gut verstehen, als die bis dahin verwendeten Methoden wohl in der Tat keine prinzipielle Entscheidung zu der Frage gestatteten, ob Adsorption überhaupt an einem ungeladenen Gitter nicht möglich sei. Man konnte gar nicht mit der notwendigen Sicherheit behaupten, wirklich elektroneutrale Niederschläge verwendet zu haben. Auch waren die verwendeten Lösungen in bezug auf H<sup>+</sup> bei HAHN und IMRE 0,02 bis 0,04 n, was eingedenk anderweitiger Erfahrung Beeinflussungen ebensowenig ausschließt wie die gleichzeitige Anwesenheit anderer Ionen. Auch sonst handelte es sich bisher stets um schlecht definierte Oberflächen kolloider Fällungen, bei denen die Möglichkeit von Einschlüssen in weitestgehendem Maße vorliegt. So war denn die in der FAJANSschen Schule erzielte Verfeinerung der Versuchstechnik von erheblichem Wert.

Beispielsweise wurde nach drei unabhängigen Methoden nachgewiesen, daß TI-Ionen an sehr gründlich ausgewaschenen Äquivalentkörpern von AgBr tatsächlich adsorbiert werden. Die eine Methode war die direkte analytische Bestimmung: man wird sie allerdings wohl prinzipiell als die am wenigsten sichere ansehen. Die zwei anderen waren indirekte. Es wurde auf Adsorption dieser Ionen geschlossen, weil ihre Hinzufügung die Adsorption elektronegativer Farbstoffionen (Eosin) erhöhte und die der gleichgeladenen Phenosphranin und Rhodamin G6 erniedrigte (vgl. unten).

Wieviel komplizierter die Verhältnisse in Wahrheit liegen, als es alle Regeln zum Ausdruck bringen, erhellt schon aus wenigen im Nachfolgenden verzeichneten Erfahrungen und Überlegungen.

<sup>1)</sup> Eine praktische Unterscheidung ist (nach HAHN-IMRE) die folgende: Im ersten Fall ist die Auswaschbarkeit des Elements großer Verdünnung nicht möglich, ohne daß auch die mitfällenden Kristalle mitgelöst werden; im zweiten kann dies geschehen durch ein geeignetes „Lösungsmittel“ für die „Adsorptionsverbindung“.



Was zunächst die Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung anbetrifft, so zeigten gewiß mancherlei Untersuchungen immer wieder den Parallelismus von Adsorbierbarkeit und Schwerlöslichkeit. Beispielsweise besitzen folgende Stoffe die beigeschriebenen Löslichkeiten

Silber-Eosinat	$c = 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l,
Silber-Erythrosinat	$c = 1,1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l.

Der zweite Stoff wird an Silberhalogeniden stärker adsorbiert. J. S. BEEKLEY und H. S. TAYLOR (4) ermittelten das gleiche für eine Anzahl von Silbersalzen in bezug auf Silberjodid, J. F. KING und P. R. PINE (70) für Thalliumhalogenide und eine Anzahl von einfachen und komplexen anorganischen Ionen.

Aber schon ein Vergleich beispielsweise eines einfachen anorganischen Ions mit einem komplizierteren Farbstoffion führt auf einen Widerspruch: Silbererythrosinat ist hundertmal löslicher als Silberjodid, dennoch wird es weit stärker als dieses adsorbiert. Den Einfluß nicht-polarer Kräfte des großen Farbstoffkomplexes mit zur Erklärung heranzuziehen, lehnte FAJANS noch ab; I. F. KING befürwortete es. — Andererseits adsorbieren Äquivalentkörper von AgBr, AgJ, Ag<sub>2</sub>S (von der angewandten Oberflächenentfaltung) praktisch kein ThB<sup>+2</sup>. Als mit seinem Adsorptionssatz unverträglich mußte HAHN die beobachtete Adsorption von Erythrosin am Bromkörper von AgBr anerkennen, usw. Auch die S. 380 genannte Reihenfolge CNS' > Br' widerspricht der umgekehrt verlaufenden Löslichkeit. Bis zu welcher Grenze geht also die von FAJANS angedeutete, erlaubte Vergleichbarkeit „analoger“ Ionen?

K. FAJANS und T. ERDEY-GRÚZ (39) wiesen Adsorption von ThB sowohl an (neutralen) Äquivalentkörpern nach als auch sogar an solchen Niederschlägen verschiedener Silbersalze (AgJO<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), die durch überschüssige Ag'-Ionen positiv aufgeladen waren — dies letztere wurde eigens durch direkte elektroendosmotische Versuche nachgewiesen. Das ist in Widerspruch zum HAHNSchen Fällungssatz, es sei denn, in allen diesen Fällen handle es sich um isomorphen Einbau. Im Falle ThB·Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> schien es den Genannten nach den Demonstrationen von HAHN und Gen. wohl möglich, in allen anderen aber jedenfalls nicht erwiesen<sup>1)</sup>2). Weitere Fälle aber wie

<sup>1)</sup> FAJANS-ERDEY-GRÚZ verfielen damals auf den folgenden merkwürdigen Ausweg: Die Aufnahme der winzigen Mengen Radioelemente in einem ausfallenden Niederschlag sei doch durch homogene Verteilung, also nach Art eines Mischkristalls möglich. Allerdings deuten sie auch die Bedeutung von „Störstellen“ an und machen bereits auf die anomalen Mischkristalle (SPANGENBERG-NEUBAU!) aufmerksam, wobei auch der Gedanke einer Komplexbildung nahe gelegt wird: Das zur Komplexbildung neigende ThB<sup>+2</sup> wird von Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> aufgenommen, nicht aber das edelgasähnliche Ra<sup>+2</sup>! (Diese Dinge werden in späterem Zusammenhang eingehend zu besprechen sein.)

<sup>2)</sup> Auch I. M. KOLTHOFF (76) sprach sich gegen HAHNS „Isodimorphie“ aus.



die verdrängende Wirkung von  $Ba^{+2}$  auf  $ThB^{+2}$  bei  $Ag_2JO_3$  und  $Ag_2C_2O_4$ , von  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $CNS^-$  durch ihre erhöhende Wirkung auf  $ThB^{+2}$  an  $Ag_2S$  aber sind gar nicht in diesem Sinne zu verstehen. Wir sehen, die Entscheidungen geben dem Kristallographen ein gewichtiges Wort.

Von besonderer Bedeutung für die Fragen eines Fremdstoffgehalts von Kristallen sind die Ergebnisse von Untersuchungen über die Verdrängung von Adsorptiven innerhalb der Adsorptionsschicht oder, anders ausgedrückt, über die Adsorption aus gemischten Lösungen. Wir betrachten nur die Erfahrungen über die Adsorption aus gemischten Elektrolytlösungen<sup>1)</sup>. Das Verhältnis in der Adsorption von Anionen und Kationen ist bereits besprochen. Hier handelt es sich um die Fragen des Wettstreits gleichzeitig vorhandener gleichgeladener Ionen. Dabei gilt bekanntlich allgemein, daß ein Ion im Gemisch schwächer adsorbiert wird, als wenn es allein vorhanden wäre. Doch wird — Ausnahmen sind aber auch hier vorhanden — das stärker adsorbierbare Ion, selbst wenn es in geringerer Konzentration vorhanden ist, auch im Gemisch stärker adsorbiert.

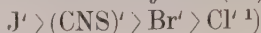
Von Einfluß sind also einmal die relativen Konzentrationen. So beobachtet man, daß die Adsorption von basischen Farbstoffanionen an Silberhalogeniden sich mit steigender Konzentration zugesetzter Halogenionen ändert und zwar abnimmt, woraus man (FAJANS u. Mitarb., vgl. (39)) auf eine zunehmende Verdrängung schließt<sup>2)</sup>.

Als zweiten wichtigen Faktor wird man die relative Adsorbierbarkeit ansehen. Dies ist experimentell schwieriger zu erfassen. Ja, es hat sich geradezu umgekehrt ein indirektes Verfahren zur Beurteilung dieser Adsorbierbarkeit herausgebildet, indem aus leichter zu beobachtenden derartigen Beeinflussungen geeigneter Ionen (Farbstoffe, radioaktive Ionen) auf die Eigenschaft der beeinflussenden Ionen geschlossen wird. In manchen Fällen ergab sich dabei, daß die Ergebnisse aus unabhängigen Beobachtungsreihen untereinander und auch mit anderen vorliegenden direkten Adsorptionsuntersuchungen

<sup>1)</sup> Fügt man kapillaraktive organische Lösungsmittel, Nichtelektrolyte (Äther, Alkohole) wässrigen Elektrolytlösungen hinzu, so wird eine Adsorptionsabnahme für diese Elektrolyte beobachtet. Es wäre nützlich, diese bisher anscheinend nur an amorphen Adsorbentien erprobte und gleichfalls als Verdrängung gedeutete Erscheinung an wohldefinierten kristallinen Grenzflächen zu wiederholen (M. DUBININ (30)). Vgl. ähnlich auch N. SATA und S. WATANABE (Koll.-Zs. **70**, 159; 1935).

<sup>2)</sup> Bei der Adsorption aus gemischten Elektrolytlösungen stellte M. DUBININ (31) einen linearen Zusammenhang zwischen den relativen adsorbierten Mengen der beiden Komponenten fest. Da das sich einstellende reversible Gleichgewicht von dem Wege, auf dem es erreicht wird, unabhängig ist, so kann man sich den Vorgang so zerlegt denken, daß man erst den einen Stoff bis zu seinem Gleichgewicht adsorbiert sein und dann den zweiten verdrängend einwirken läßt. So kann man sich plausibel herleiten, daß das Verhältnis der Zahlen der verdrängten und der zu zweit eingetretenen Molekeln konstant bleiben und das obige Ergebnis des linearen Zusammenhanges erzielt wird.

in Übereinstimmung sind. So zeigt sich beispielsweise (Abb. 14) eine durch die folgende Ungleichung ausgedrückte verdrängende Wirkung der Ionen auf Erythrosin am Silberjodid (39)



woraus auf die gleiche Adsorbierbarkeit am Silbersalz geschlossen wird. Diese Reihenfolge geht also 1. entgegengesetzt der Löslichkeit der Salze <sup>2)</sup>, 2. mit der Deformierbarkeit der adsorbierten Ionen, 3. entgegengesetzt der Hydratation. — Das gleiche ermittelten I. F. KING und P. R. PINE (70) für Thalliumhalogenide; die Reihenfolge der Adsorption war wieder  $J' > Br' > Cl' ^{3)}$ .

Der Verdrängung gegenüber steht die Erhöhung der Adsorption eines Ions durch den Zusatz eines polar geladenen. Auch dieser Effekt ist häufig experimentell festgestellt. Die Abb. 15 zeigt seine Konzentrationsabhängigkeit. Sie vereinigt sehr

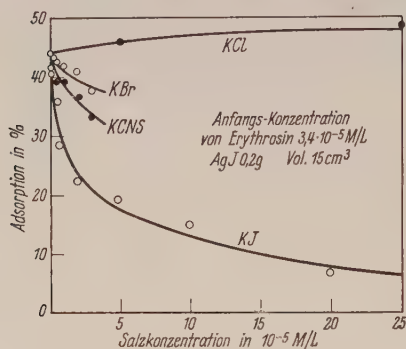


Abb. 14. Adsorption von Erythrosin an AgJ.  
(Aus K. FAJANS-T. ERDEY-GRÚZ (39))

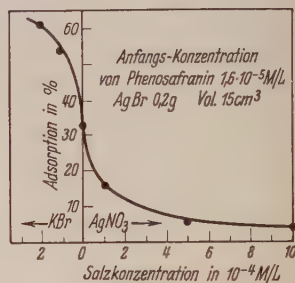


Abb. 15. Adsorption von Phenosafranin an AgBr. (Aus K. FAJANS-T. ERDEY-GRÚZ (39).)

lehrreich für ein komplexes Farbstoffion die beiden gegensätzlichen Erscheinungen, die Erhöhung der Adsorption durch Anwesenheit des entgegengesetzt, Erniedrigung durch die des gleich geladenen Ions.

<sup>1)</sup> Die schwache Erhöhung, die sogar bei KCl eintritt, wurde als ein Nebeneffekt gedeutet, als die Überlagerung durch den zweiten Effekt einer „Steigerung der Aktivität des hochmolekularen Farbstoffs“. Daß dies keine Verlegenheitslösung war, ersieht man wohl aus den anschließenden nicht unwichtigen Bemerkungen FAJANS': Es darf daraus noch nicht auf die Adsorption des Kations geschlossen werden. Man kann sich helfen durch Hinzuziehen eines Farbstoffkations. Silbernitrat erhöht die Adsorption von Erythrosin und erniedrigt die von basischem Rhodamin 6G an AgBr und an AgJ, also werden Ag-Ionen adsorbiert. Aber Alkalinitrate wirken sowohl auf saure als auch auf basische Farbstoffe erhöhend, hier ist somit „der Salzeffekt ausschlaggebend“. Das Spezifische des Effekts scheint unaufgeklärt. Bezeichnenderweise beobachteten ihn auch J. F. KING und U. T. GREENE (71) gegenüber Adsorption von ThB an AgBr.

<sup>2)</sup> Abgesehen von der Unstimmigkeit hinsichtlich (CNS)' — vgl. oben.

<sup>3)</sup> Hier wurde für Cl' die gleiche charakteristische Abweichung beobachtet!

Entsprechend ermittelten z. B. S. E. SHEPPARD, R. H. LAMBERT und R. L. KEENAN (151), daß Pinacyanol, ein basischer Farbstoff (kationenbildend), an {111} von AgBr bei einem  $p_{\text{H}}$ -Wert von 6,8 wohl bei Überschuß von Br<sup>-</sup>-Ionen, überhaupt wesentlich in alkalischem Medium, adsorbiert wird (wobei die Berechnung 1 Molekül auf 1,69 Br<sup>-</sup> der Oberfläche ergab), jedoch ein saurer Farbstoff wie Dichlorfluorescein nur bei Überschuß von Ag<sup>+</sup>-Ionen und hauptsächlich in saurem Medium.

Nonylsäure an BaSO<sub>4</sub> wird desgleichen (nach N. A. HELD u. Gen. (60)) in der Adsorption durch adsorbierte Ba<sup>++</sup> erhöht, durch SO<sub>4</sub><sup>==</sup> erniedrigt.

Lehrreich ist auch noch der Inhalt der beigefügten Abb. 16 nach J. F. KING und U. T. GREENE (71). Die Adsorption von ThB an AgBr wird selbstverständlich durch überschüssige Br<sup>-</sup>-Ionen erhöht. Die Steigerung mit dem Überschuß ist einmal aus dem Diagramm abzulesen. Ändert man nun aber bei gleich gehaltener Anionenkonzentration das Kation innerhalb der ganzen Reihe der Alkalimetalle, so kann man diese letzteren in ihrem zusätzlichen Effekt auf die Adsorption studieren. Man erkennt, daß die Adsorption von ThB sich ändert, was durch eine gleichzeitig auftretende Adsorption, die sich in einer relativen Verdrängung äußern muß, erklärt wird. Die Reihe der verdrängenden Wirkung geht nach



also erwartungsgemäß gegen Hydrationswärme und Löslichkeit, mit der Ionengröße (bzw. entgegen Hydratvolumen!) und somit der Deformierbarkeit.

Durch Adsorption kann sich das Mengenverhältnis von Isotopen nicht ändern. Diese Feststellung gab schon SODDY als Begründung für eine alte Beobachtung, daß nämlich Adsorption von UX durch Tierkohle vollständig unterbleibt, wenn eine Spur Thoriumsalz hinzugeführt wird. So fanden auch K. FAJANS und T. ERDEY-GRÚZ (a. a. O.), daß die Adsorption von ThB an Silberbromid mit steigender Konzentration gleichzeitig zugefügter Mengen von Bleinitrat prozentisch zurückgeht.

Ein Vergleich verschiedener Adsorptionssysteme ist streng genommen nur für vergleichbare Bedingungen der Oberflächenladung erlaubt. Der theoretisch einfachste und einwandfreieste Fall

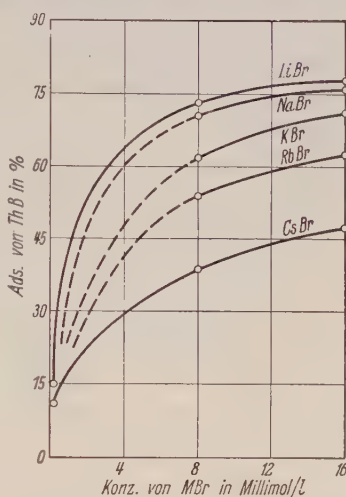


Abb. 16. Adsorption von ThB an AgBr in Gegenwart eines Überschusses von verschiedenen Alkalibromiden. (Aus J. F. KING u. U. T. GREENE (71).)

ist der einer neutralen Oberfläche<sup>1)</sup>. Nun kann ein chemisch reiner Niederschlag, wie wir gesehen haben, einer gesättigten wässerigen Lösung gegenüber bereits eine einseitige Aufladung besitzen. Seine Oberfläche ist elektrisch neutral zu machen durch Zusatz eines Fremdelektrolyten. Doch bedeutet dies gewiß schon wieder eine Komplizierung des Systems, dessen Folgen nicht allgemein abschätzbar sind (FAJANS). Als vergleichbarer Zustand erschien daher FAJANS für alle Untersuchungen der genannte Äquivalentkörper eines salzartigen Adsorbens. Hydrolytische Erscheinungen bei der Herstellung und dem Auswaschen der adsorbierenden Niederschläge (z. B. bis zu 80maligem Dekantieren in der FAJANSschen Schule, so daß dann mit den empfindlichsten Reagentien kein Fremdion analytisch mehr nachgewiesen werden kann) können dabei zugestandenermaßen H<sup>+</sup>- oder OH<sup>-</sup>-Ionen ergeben, die schon wiederum nicht ohne Einfluß auf die quantitative Seite der Erscheinungen sind. Beispielsweise ist die Verdrängung von Pb(ThB) am Bromkörper von AgBr durch H<sup>+</sup>-Ionen nachgewiesen.

Eine besonders lebendige Anschauung von dem Ablauf derartiger Adsorptionen mit der Konzentration gemischter Elektrolyte vermittelt die von FAJANS begründete Methode der Titration mittels „Adsorptionsindikatoren“ (KOLTHOFF, der sich um Nachprüfung und Weiterausbau dieser Methode verdient machte). Wir schildern sie kurz an einem einfachen, ohne Komplikation verlaufenden Versuch. Man füge zu einer Kaliumbromidlösung eine solche von Silbernitrat: solange ein Überschuß des ersteren Salzes vorhanden ist, bleibt das entstandene Sol bzw. der Niederschlag negativ aufgeladen. Ist nun Eosinnatrium beigemischt, so wird das Farbstoffanion „nicht merklich“ adsorbiert. Bei fortschreitendem Zusatz von Silbernitrat erfolgt beim Überschreiten des Äquivalenzpunktes eine Umladung. Der jetzt positiv geladene Niederschlag adsorbiert nun Eosin, das an den Silberionen der Oberfläche angelagert wird. Die Überschreitung macht sich durch einen charakteristischen Farbenumschlag bemerkbar, dem das Zusammentreten von Silber und Eosin zu dem schwerlöslichen Silbereosinat entspricht. Die tatsächlich erfolgende Adsorption von diesem Augenblick an läßt sich also gut nachweisen. Erythrosin ist ein entsprechend guter Indikator für Silberjodid (wohingegen es selbst schon am negativ geladenen Silberbromid, also bei Überschuß von Kaliumbromid, erheblich adsorbiert wird<sup>2)</sup>).

Allerdings ist für alle diese Beobachtungen eines zu beachten (FAJANS, a. a. O.). Aus der Erhöhung der Adsorbierbarkeit z. B. von

<sup>1)</sup> E. J. W. VERWEY (175) hegt schon grundsätzlich Zweifel, einen solchen „Äquivalentkörper“ überhaupt herstellen zu können.

<sup>2)</sup> Neuerdings wird von KOLTHOFF (75) die Reaktionsweise dieser Indikatoren durch Austausch, nicht durch wahre Adsorption erklärt (vgl. unten).



ThB<sup>+2</sup> an AgBr durch KBr und KCl, d. h. einer zusätzlichen Adsorption von Br<sup>-</sup> bzw. Cl<sup>-</sup>, wobei stets Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>, darf nur dann eindeutig auf eine schwächere Adsorption von Cl<sup>-</sup> an AgBr geschlossen werden, wenn der Einfluß der adsorbierten Anionen lediglich auf einer Begünstigung der Anlagerung des ThB an die eigenen Anionen der Gitteroberfläche beruhte. Dies ist keineswegs sicher. Man kann auch an eine Adsorption des ThB (direkte elektrostatische Bindung) an die gerade erst adsorbierten Anionen selbst denken, wofür natürlich wieder deren Eigenschaften bzw. die der Adsorptionsverbindung mit ThB von Bedeutung sind (Abb. 17b gegenüber 17a). L. DE BROUCKÈRE (21 b) hatte offenbar nicht nur die äquivalente Adsorption von Alkalihalogeniden an aufgeladenen Niederschlägen von BaSO<sub>4</sub> in diesem Sinne aufgefaßt, sondern sogar die der älteren Versuche mit A. PINKUS (125) schließlich so deuten wollen<sup>1)</sup> 2).

In manchen Fällen ist eine merkliche Beeinflussung nicht zu beobachten, wie z. B. ThB<sup>+2</sup> an AgBr durch JO<sub>3</sub><sup>-</sup> usw. Ein Schluß

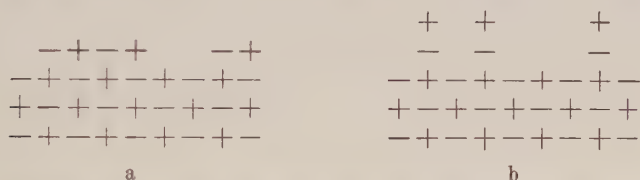


Abb. 17. Möglichkeiten einer (gleichzeitigen oder zeitlich aufeinander folgenden) Adsorption entgegengesetzt geladener Ionen an heteropolarem Gitter.

auf das Eigenverhalten der betreffenden Anionen ist nicht immer sicher: wahrscheinlich ist aber im allgemeinen dann ihre schlechte Adsorbierbarkeit an dem betreffenden Bodenkörper.

N. A. HELD und Gen. (61, 62) möchten aus Adsorptionsversuchen von organischen Verbindungen an Kristalloberflächen (typisch heteropolare Gitter, Sulfide) schließen, daß die mit dem Gitter gemeinsamen Ionen als Lösungsgenossen immer in Richtung auf eine Herabsetzung der Adsorption wirken. Gitterfremde Ionen, sowohl Kationen als Anionen, üben nur dann eine Wirkung aus, wenn der Zusatz eine Änderung der Gitterionenkonzentration zur Folge hat: dies findet immer statt, wenn die Löslichkeitsprodukte der entsprechenden Verbindungen einander nahe stehen.

Das verwirrende und keineswegs widerspruchsvolle Bild der Erscheinungen hatte vorläufig nur durch beiderseits (FAJANS, HAHN) gegebene, abgeschwächte, mehr praktische Regeln seinen Nieder-

<sup>1)</sup> Vgl. ebenso I. M. KOLTHOFF (76) wegen der Folgerungen, gemessen an dem Verhalten kolloidaler Niederschläge.

<sup>2)</sup> Auf Grund späterer elektromotischer Versuche waren die Niederschläge von BaSO<sub>4</sub> reinem Wasser gegenüber angeblich bereits positiv aufgeladen!

schlag finden können. FAJANS hatte dann noch einige mehr qualitative Überlegungen über Art und Bedeutung einzelner Faktoren entwickelt. Außer der schon besprochenen Schwerlöslichkeit erscheinen von Einfluß die Ionengröße, die Polarisierbarkeit der Partikel und Größe und Ladungszustand der adsorbierenden Oberfläche (einschl. Fremdelektrolytwirkung). Es sind dies m. a. W. alle kristallchemischen und atomchemischen Voraussetzungen für den Zustand von Adsorptiv und Adsorbens, abgesehen von den durch den physikalischen Zustand des Adsorptivs („freie“ Ionen) gegebenen zusätzlichen Freiheiten. Dies scheint uns grundsätzlich von Bedeutung.

Die zahlreichen wichtigen Untersuchungen von I. M. KOLTHOFF und Gen. (76ff.) haben das Bild nur noch komplizierter gestaltet. Diese beschäftigten sich zunächst wesentlich mit dem „Mitreißen“ (coprecipitation). KOLTHOFFS Theorie (vgl. 76, 77, 79) kennt außer dem Mitreißen auf Grund von Mischkristallbildung oder der viel selteneren Bildung einer chemischen Verbindung die „wahre“ Mitfällung. Sie interessiert wesentlich an dieser Stelle. Sie ist im Grunde nur eine Adsorption während des schon einsetzenden Wachstums des Gefällten. Aber „the order of coprecipitation is the order of adsorbability“. Auffällige, manchem Vorigen widersprechende Beobachtungen wurden da verzeichnet. Einiges sei genannt.

Es wurden Reihenfolgen der Adsorption in diesem Sinne festgestellt, die der PANETH-FAJANSSchen Regel nicht folgten. Überschuß eines Gitterions hemmt zwar, doch verhinderte nicht die Adsorption und das Mitreißen eines gleich geladenen Fremdions. Ebenso verhindert die Adsorption eines Ions nicht die eines anderen: das soll wohl heißen, es findet keine vollständige Verdrängung statt. Auch ein deutlicher Temperatureinfluß wurde ermittelt.

Selbstverständlich hängt es bei Niederschlagsbildung und gleichzeitiger sowie anschließender Adsorption von Ionen sehr stark von dem Dispersitätsgrad und dem Ausmaß der „inneren“ Oberfläche ab, wieviel adsorbiert wird. Beim Altern, bekanntlich einer Sammelkristallisation, nimmt diese letztere ab („Abnahme der Porosität“). Aber auch von der Größe der fraglichen Fremdstoffpartikel hängt zugleich diese Menge ab. Beispielsweise kann für ThB in gefällten Bleisalzniederschlägen immer eine homogene Verteilung herbeigeführt werden. Die Adsorption kann hier noch nach Wochen eine dauernde Zunahme zeigen. L. IMRE brachte diese „sekundäre“ Adsorption mit der Rekristallisation in Beziehung. KOLTHOFF will dagegen daraus auf eine Austauschadsorption schließen. — Aber die Adsorption großer Farbstoffmoleküle ist im analogen Fall stark zeitabhängig; es wird schnell ein Maximum erreicht, dann eher eine Abnahme beobachtet, so für PONCEAU 4 R oder Wollviolett an  $\text{PbSO}_4$  nach I. M. KOLTHOFF und CH. ROSENBLUM (80—84). Diese großen Moleküle gehen, wie zur

Erklärung angenommen werden kann, immer schlechter in die verkleinerten Poren hinein. Symbar verlaufen nach den Genannten die Erfahrungen über eine Abnahme der Hygroskopizität, des Wassergehalts mit dem Altern. Die Poren werden offenbar z. T. ausgefüllt, z. T. blockiert. Mit diesen Beobachtungen und Deutungen nähern sich die Forscher manchen von BALAREW (1) vertretenen Anschauungen.

Wollviolett ist nach den Untersuchungen von KOLTHOFF und ROSENBLUM ein sehr geeigneter Farbstoff, da die Oberfläche gefällten Bleisulfats schon bei sehr geringer Konzentration an ihm gesättigt ist. Auf 1,4 Pb kommt nach Berechnungen ein Farbstoffion, übrigens ein großer Anionkomplex mit einer  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe (Mol.-Gew. 801). Eingehendere Versuche bei geringem  $\text{Pb}^{++}$ -Überschuß in der Lösung ( $\text{ThB}^+$ ) führten zu einer veränderten Auffassung der Vorgänge. Danach ist die bisherige stillschweigende Voraussetzung einer äquivalenten Adsorption falsch. Man findet, daß das Farbstoffanion adsorbiert wird, wohingegen das Kation quantitativ in Lösung bleibt. Die Erklärung durch „hydrolytische“ Adsorption der freien Säure ist nicht möglich. Vielmehr soll auf Grund einer Oberflächenreaktion eine Austauschadsorption stattfinden. Die Oberflächenionen werden durch eine äquivalente Menge Farbstoffionen ersetzt. Dies führt zu nachfolgender Niederschlagung eines Teils des  $\text{Pb}^{++}$  mit  $\text{SO}_4^{--}$ , was mit Überschuß der  $\text{SO}_4^{--}$  in der Lösung verbunden ist.

Wahre primäre Adsorption findet nach dieser Auffassung demgegenüber überhaupt nur an den aktiven Stellen (Ecken, Kanten) statt. Es soll das daraus hervorgehen, daß grobkristallines, gefälltes  $\text{PbSO}_4$  beim Altern in verschiedenen Mutterlaugen, in reiner Lösung wie auch in solchen mit Überschuß jedes der Ionen, Konstanz der „spezifischen“ Oberfläche ergab<sup>1</sup>. Das kann nur der Fall sein, wenn eben die Adsorption der Ionen verschwindend, „vernachlässigbar“ gering ist. Adsorption bedeutet Zunahme der spezifischen Oberfläche infolge der Konzentrationszunahme! --- Da beide Arten von Adsorption am gleichen Niederschlag gleichzeitig auftreten, wird nach KOLTHOFF die Meinungsverschiedenheit zwischen FAJANS und HAHN gegenstandslos. Wir glauben zwar, daß die Entscheidung nicht so leicht ist. Die Gültigkeit des beschrittenen Weges muß abgewartet werden. Eine gewisse Kritik übte schon VERWEY (175), der die scharfe Unterteilung der Arten von „Adsorption“ mit KOLTHOFF für notwendig hält, jedoch die Typen der „Grunderscheinungen“ etwas anders zu erkennen glaubt.

Nicht unwichtig ist schließlich noch die eingehendere Beschreibung des folgenden Versuchs einer wechselweisen Adsorption von ThB und

<sup>1</sup> Die älteren Berechnungen von PANETH u. Gen. (122) werden beanstandet. Vgl. auch die Ergebnisse von E. J. W. VERWEY u. H. KRUYT (176).

des Farbstoffanions Wollviolett an Bleisulfatniederschlägen nach KOLTHOFF-ROSENBLUM (a. a. O.). Wird zuerst der Farbstoff, dann das Isotop zu adsorbieren versucht, so erhält man aus den Messungen eine viel kleinere spezifische Oberfläche, als wenn man umgekehrt verfährt. Die von den Genannten gegebene Deutung ist die, daß im zweiten Fall die Austauschadsorption  $\text{ThB} \longleftrightarrow \text{Pb}$  ungehindert vor sich gehe, während sie anderenfalls durch vorherige Adsorption des Farbstoffions weitgehend gehemmt werde.

Adsorptionsisothermen für Farbstoffe aus Lösungen an Metalldrähten nahm J. TERWELLEN (169) auf, und zwar für Methylviolett und Methylenblau an solchen von Silber und Nickel. Hier ergab sich insofern ein anormaler Verlauf, als nach einer für ein gewisses Konzentrationsintervall konstanten Adsorptionsmenge (Sättigung) ein neuer starker Anstieg erfolgt. Der Sättigungswert soll nach Überschlagsrechnungen, allerdings auf der Grundlage von unsicheren Annahmen über den Raumbedarf der Farbstoffmoleküle, etwa wieder einer monomolekularen Schicht entsprechen, die wohl ionistisch oder durch Dipolbindung festgehalten ist. Die darüber hinausgehende, zu polymolekularer Belegung führende Adsorption wird als eine solche durch VAN DER WAALSSche Kräfte gedeutet. G. TAMMANN (166) machte später auf eine Deutungsmöglichkeit aufmerksam. Lösungen von Farbstoffen sind bis zur Sättigung molekulardispers, enthalten aber darüber hinaus, wie vielfach durch ultramikroskopische Messungen festgestellt ist, Ultramikronen in großer Zahl. Bei hoher vorhandener Zahl solcher mag dann in der Tat durch Restkräfte der polarisierten adsorbierten Partikeln eine weitere Anlagerung aus den Ultramikronen möglich sein. Ein Beweis für diese Auffassung kann darin gesehen werden, daß der dem Anfangswert der adsorptiven Sättigung entsprechende Konzentrationswert für die Adsorption an verschiedenen Metallen derselbe ist, wiewohl natürlich die an ihnen adsorbierten Mengen verschieden sind — dies leitet TAMMANN aus den experimentellen Daten deutlich ab.

Für die organischen, in alkalischer Lösung arbeitenden photographischen Entwickler wird auch eine primäre Adsorption am Bromsilber, bevor sie ihre reduzierende Tätigkeit entfalten, wohl angenommen. Der erste, der die photographische Entwicklung auf die „Zersetzung eines Adsorptionskomplexes“ zurückführte, war S. E. SHEPPARD (P. WULFF und K. SEIDL (183))<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Für Hydrochinon und Resorcin wird a. a. O. unrichtigerweise (vgl. S. 428) auch von Adsorption negativer Ionen statt von Dipolbindung gesprochen. — Die Verwendung des Ionenbegriffs bei DE BOER (S. 364) ist in diesem Sinne nicht wörtlich zu nehmen, mehr nur als Vorstellungsbrücke aufzufassen.



Auf die Bedeutung der Adsorption für die Flotation kann hier nur hingewiesen werden. Es scheint, daß auch auf diesem umfangreichen Gebiete angewandter Kapillarchemie je nach den verwendeten Mitteln jedenfalls verschiedene Stufen der Adsorption in dem hier vorgeführten Sinne vertreten sind. Gewiß sind in dem weitverbreiteten Schrifttum eine Unzahl sehr nützlicher Erfahrungen auch für unsere theoretischen Belange enthalten und harren der Auswertung. Die selektive Flotation spielt stark zur Chemosorption hinüber<sup>1)</sup>.

Es sei zum Schluß ausdrücklich bemerkt, daß alle Arbeiten, die auf Adsorptionsvorgänge im Zusammenhang mit Wachstumsprozessen des Adsorbens selbst näher eingehen und insbesondere bestimmte Wachstumserscheinungen ursächlich mit einer solchen entweder nachgewiesenen oder nur mehr hypothetischen Fremdadsorption, gerade auch mit deren „selektivem“ Charakter in Beziehung setzen, im Interesse einer einheitlichen Darstellung an dieser Stelle nicht berücksichtigt sind<sup>2)</sup>. Ebenso ist auf den Fragenkreis der „Mitfällung“ nur da ganz kurz eingegangen, wo es sich zum Verständnis des Zusammenhanges nicht umgehen ließ.

### 5. „Aktive Stellen“ (Zentren) der Katalyse

Experimentelle Ermittlungen sprachen früh dafür, daß die adsorbierenden Oberflächen nicht „homogen“ sind. Das Adsorptionspotential konnte nicht überall das gleiche sein. Die für die Adsorption von Gasen an Metallen gemessenen molaren Adsorptionswärmen nehmen mit steigender Besetzungsdichte ab. Die Isothermen für Gasadsorption an Gelen weisen am Anfang häufig extrem hohe Werte auf. Alles sind Anzeichen für „ausgezeichnete Stellen“ mit höherem Adsorptionspotential. Verdampfungswärmen der Adatome an Metalloberflächen z. B. hängen nicht nur von der Konzentration ab. TAYLOR und LANGMUIR errechneten für einen Wolframdraht etwa 0,5 % „aktive“ Stellen der Oberfläche, an denen eine stärkere Bindung statthat als an der übrigen Oberfläche; die Verdampfungswärme ist hier 37 % größer als anderswo. Da man in den erwähnten Emissionsversuchen Proportionalität zwischen Besetzungsdichte und Herabsetzung des Austrittspotentials fand, war man sogar zu der Annahme genötigt, daß diese Adatome keine Kräfte aufeinander ausüben. Die aktiven Stellen sollten demnach über die ganze Oberfläche verteilt sein.

<sup>1)</sup> Neuere kurze zusammenfassende Darstellungen: E. E. MAYER in Kolloidchem. Technologie, Teil 8. Dresden u. Leipzig 1932. — M. PETERSEN, Schwimmaufbereitung. Wissenschaftl. Forschungsberichte, Nr. 36. Dresden-Leipzig 1936.

<sup>2)</sup> Hierüber im III. Teil. — Vgl. Einzelnachweise früher schon in (11\*, 27\*).

In dieser Hinsicht sind auch die Untersuchungen von J. H. DE BOER und J. F. H. CUSTERS (14) (vgl. S. 362) über die Änderung der Lichtabsorption von Jod bei der Adsorption von Bedeutung. Die stark heraustretende Abhängigkeit der Adsorptionskurve von der Besetzungsdichte, ihre größere Schärfe am Anfang bei kleiner Dichte, wurde von diesen Forschern mit der viel stärkeren Erstadsorption an „aktiven“ Stellen, der mit zunehmender Besetzungsdichte erst schwächere an anderen Punkten mehr und mehr folgt, in Verbindung gebracht.

Auch bei der tieferen Erforschung der heterogenen Katalyse stellte es sich heraus, daß nicht die gesamte Oberfläche eines Katalysators gleichmäßig als wirksam angesehen werden könne, daß vielmehr die homogene wirksame Oberfläche der LANGMUIRSchen Adsorptionstheorie mindestens durch Stellen verschiedener Aktivität zu ersetzen sei (vgl. H. S. TAYLOR (167)). Z. B. hatte sich bei Messungen der Adsorption reagierender Gase und bei der Reaktionsgeschwindigkeit zwar Symbasie, jedoch keine Proportionalität gezeigt. Und Messungen beider vor und nach einer „Vergiftung“ eines Katalysators bewiesen, daß nur ein kleiner Teil der gesamten Adsorption von katalytischer Aktivierung begleitet ist. Die nur qualitativen Vorstellungen von TAYLOR, der sich die „aktiven Zentren“ als stärker ungesättigte, etwa herausragende diskontinuierlich verteilte Punkte der Oberfläche zunächst vorstellte („extra lattice atoms“), die besonders adsorptionsfähig sind und zugleich durch genügende Herabsetzung der potentiellen Energie der adsorbierten Partikel, d. h. durch Herabsetzung der Bindungsfestigkeiten innerhalb derselben aktivierend, reaktionsfördernd wirken, mußten durch präzisere ersetzt werden. Schließlich mußte auch ein System der Kinetik der Vorgänge in Analogie zur LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme errichtet werden.

Es ist einleuchtend, daß nicht schon das anisotrope, auf die atomistische Struktur der Grenzfläche an sich gegründete Potentialfeld der Abb. 11 die Forderungen des Experiments befriedigt. Und so war es der letzte selbstverständliche Schritt, die „aktiven Stellen“ mit den kristallographisch gegebenen Diskontinuitäten von Ein- und Vielkristalloberflächen zu identifizieren. Daß dies im Grunde erstaunlich spät und zögernd geschah, kann nur dadurch erklärt werden, daß die Forscher auf dem Gebiete der Katalyse und Adsorption weitestgehend kristallographischer Gesichtspunkte entbehrten, um so mehr, als sie in der überwiegenden Zahl der Fälle mit „amorphen“ oder wenigstens doch scheinbar amorphen katalytischen Oberflächen zu tun hatten. Diesen Schritt taten G. M. SCHWAB und E. PIETSCH (142). Eingedenk der Untersuchungen von VOLMER und der durch sie eingeleiteten Erkenntnis über die Bedeutung von Phasengrenzen (Versuche von ADHIKARI!) erklärten sie die „linearen Inkontinuitäten“, wie Korngrenzen, Kristallkanten für die „energetisch ausgezeichneten

Träger der katalytischen Aktivität“, wobei sich das adsorbierte reagierende Material kraft der VOLMERschen zweidimensionalen Beweglichkeit in der absorbierenden Fläche an solche Linien (Adlineation) begibt<sup>1)</sup>. Diese Linien haben erhöhte Adsorptionswärme, verringerte Aktivierungswärme, somit erhöhte Adsorptionsdichte. Wichtig war dabei der positive Ausfall der Untersuchung, ob die Übertragung des Reaktionsmechanismus aus der homogenen Fläche in die so interpretierten „homogenen Linien“ reaktionskinetisch zulässig ist. Die hierfür abgeleiteten Formeln behalten in der Tat formal ihre Gültigkeit. Widerspruch wurde hier allerdings (Diskussion l. c.) erhoben, weil die zugrunde gelegte LANGMUIRsche Isotherme bisher noch in keinem Fall experimentell bestätigt sei. Das Prinzip scheint uns dies jedoch keineswegs zu Fall zu bringen.

Mit verschiedenen Mitarbeitern versuchten die Genannten eindeutiges experimentelles Material zum Beweis beizubringen. Zunächst hielt man es für nötig, die Tatsache dieser „Adlineation“ als solche möglichst augenfällig zu demonstrieren, nachdem schon in der genannten III. Arbeit kristallographisch geläufige Fälle für die besondere Aktivität von Kanten bzw. Ecken von Kristallen (Keimbildung, Fremdstoffansatz u. dgl.) vorgetragen waren. Es konnte das geschehen durch Darstellung des Verlaufs bestimmter topochemischer Reaktionen an kristallinen Grenzflächen, deren Beginn und weitere Bindung an solche eindimensionale Phasengrenzen. Allerdings muß man für bestimmte Fälle auch bestimmte Versuchsbedingungen herausarbeiten, um dies eindeutig bestätigt zu sehen. Schon in der bisherigen kristallographischen Literatur ist eigentlich kein Mangel an derartigen Beobachtungen. E. PIETSCH, A. KOTOWSKI und GERTRUD BEHREND (124) zeigten es aufs neue, z. T. mit ausgezeichneten Farbaufnahmen für die Bildung des rotbraunen  $\text{CrO}_3$  an der Oberfläche der mit stark gekühlter konzentrierter Schwefelsäure behandelten hellgelben Kristalle von  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , für die Niederschlagung von Sulfiden durch  $\text{H}_2\text{S}$  an Vitriolkristallen in alkoholischer bzw. alkoholisch-ätherischer Lösung, für Verwitterung von Vitriolen und Alaunen u. a. In V wurde von G. M. SCHWAB und L. RUDOLPH (144) daraus, daß die gemessene Hydrierungsaktivität verschiedener Nickelpulver mit ihrer gemessenen Oberfläche rascher als proportional ansteigt, geschlossen,

<sup>1)</sup> LANGMUIR hatte selbst schon die Berührungsstellen zweier fester Phasen als Zonen erhöhter katalytischer Aktivität angesehen. H. CASSELS Bedenken hiergegen (Die Naturwiss. 14, 103 [1926]), weil der Anteil dieser Dreiphasenlinien an der Gesamtoberfläche ihm für die beobachteten Wirkungen doch zu gering erschien, war ausdrücklich durch die gleiche Idee behoben, die Ausnutzung der von VOLMER sichergestellten zweidimensionalen Wärmebewegung in der Grenzschicht in Gestalt von Zu- und Abdiffusion der Reaktionsteilnehmer zu und von diesen Grenzlinien, wo ihr Verbrauch statt hat.



daß die aktiven Zentren für diese Hydrierung wiederum vorzugsweise an Kanten und Ecken der Kristalle lokalisiert sind. Schließlich wurde in VI von G. M. SCHWAB, G. PIETSCH und E. JOSEPHY (145) die Adlineation nachgewiesen durch die an Kristallkanten bevorzugte Austauschadsorption radioaktiver Indikatoren, und zwar des radioaktiven Bleisotops  $\text{ThB}$  an Kristallen von Krokoit  $\text{PbCrO}_4$ .

Die Frage, wieweit besondere Verhältnisse der Oberflächenstruktur (aktive Stellen, Korngrenzen) auch für die aktivierte Adsorption und ihren „spezifischen“ Charakter von sogar erheblicher Bedeutung sind, wird durch neuere Versuche von O. J. LEYPUNSKY (96) über die Adsorption von Wasserstoff an Kupfer und Nickel und über den Einfluß auf den Photoeffekt neu aufgeworfen.

Von A. KEMPER (69) fortgesetzte Versuche über die Adsorption von Farbstoffen an Metalldrähten (vgl. S. 386) zeigten, daß deren Adsorptionsvermögen durch Erhitzen stark zurückgeht. Die Erklärung griff wieder auf das Vorhandensein aktiver Stellen zurück, an denen infolge ihrer erhöhten Adsorptionsfähigkeit mehr als eine „Schicht“ adsorbiert sein kann. Beim Erhitzen trete infolge von Rekristallisationsvorgängen eine Abnahme der Zahl dieser Störstellen ein, wodurch sich die Abnahme des gesamten Adsorptionsvermögens erkläre. G. TAMMANN (166) wies darauf hin, daß diese Änderung des adsorptiven Verhaltens noch nicht in Parallele gesetzt worden sei zu den entsprechenden Änderungen anderer Eigenschaften beim Übergang aus dem kaltbearbeiteten Zustand dieser metallischen Drähte in den weichen, erholten Zustand. Die viel höhere Adsorption der Drähte vor dem Erhitzen ist, wenn man dies bedenkt, wohl in der Tat ohne weiteres klar.

Wenn nun die gekennzeichneten Phasengrenzen an den Kristalloberflächen, sichtbar gemacht durch geeignete topochemische Reaktionen, die aktiven Stellen der Katalyse repräsentieren, so wäre dies, wie geschildert, in gewisser Weise nur die Neubeschreibung alter kristallographischer, wenn auch vielleicht nur unvollständig oder gar nicht verstandener Tatbestände. Man muß aber hervorheben, daß TAYLOR selbst ausdrücklich „allen Stufen der Sättigung im Kristallgitter“ katalytische Aktivität zuschreiben wollte, d. h. doch nur, daß auf Grund vorausgegangener Adsorption auch auf den Flächen selbst schließlich derartige Prozesse eingeleitet werden können. Bei Adsorptionsversuchen läßt sich ja bekanntlich durch Rechnung leicht erweisen, daß auch solche Bereiche besetzt sein müssen. In dieser Richtung liegen auch z. B. von E. SAUTER (vgl. Sammelref. über „Katalyse und Sorption“, Koll.-Z. 49 [1929]) geäußerte Anschauungen, die vor einer Überschätzung der soeben geschilderten „Adlineation“ warnen und in ihr nicht die alleinige Ursache katalytischer Wirksamkeit sehen wollen. Hier wird dann im ursprünglichen Sinne TAYLORS prinzipiell



katalytische Wirksamkeit der gesamten Oberfläche angenommen und die Auszeichnung jener an sich anerkannten „ungesättigten“ Stellen darin gesehen, daß sie nur rein statistisch in der katalytischen Betätigung bevorzugt sind, m. a. W. die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit als statistisches Ergebnis von Oberflächenelementarreaktionen verschiedener Häufigkeit zu erfassen versucht — zu energetischen Betrachtungen kommt „die gegenseitige Berücksichtigung von Verweilzeiten und damit verbundenen Reaktionswahrscheinlichkeiten“ hinzu. Diese Forderung wird nun von den Theorien KOSSEL-STRANSKI und VOLMER für das Kristallwachstum erfüllt und kann sinngemäß auf entsprechende Oberflächenvorgänge übertragen werden. Folgerichtig forderte A. SMEKAL (Diskussionsbemerkung, l. c. 548 — auch (154)), daß es sich bei der heterogenen Katalyse „um mehrere Arten von energetisch scharf unterschiedenen Oberflächenbausteinen“ handeln müsse, wenn nicht von den aktiven Bausteinen bis zu den gewöhnlichen Oberflächenbausteinen merklich kontinuierliche Übergänge vorhanden sind. Aber es bedeutete doch weiter eine Neues hineintragende Verschiebung des Tatbestandes, aus TAYLORS aktiven Stellen „an der Oberfläche der Festkörper örtlich bestimmte Stellen unregelmäßigen Molekularaufbaues mit abnorm gesteigerter Adsorptionsfähigkeit zu machen“ (vgl. hierzu die Diskussionsbemerkungen zu SCHWAB-PIETSCH III. l. c. über „Mikrokanten“ und „Makrokanten“) und sie so in Parallele zu stellen zu den von ihm seit Jahren untersuchten Kristallbaufehlern = „Lockerstellen“ im Innern. Das war weder von TAYLOR vorher so genau präzisiert noch von SCHWAB-PIETSCH gemeint. Es liegt aber gewiß nahe, derartige Beziehungen zur Diskussion zu stellen und damit eine neue Art der aktiven Zentren zu schaffen, die „Oberflächenlockerstellen“, deren Entstehung „mit dem statistischen Charakter der Wachstumsvorgänge in Verbindung gebracht werden“ muß und von den Kristallisationsbedingungen abhängig ist.

Auch E. BERL und L. REINHARDT (5) glauben durch ihre Experimente erneut unter Beweis gestellt zu haben, daß die Adsorptionsfähigkeit aktiver Kohle keineswegs auf die VAN DER WAALSSchen Kräfte der Blättchenoberflächen der winzigen Grafitfitterchen zurückführbar sei, auch nicht allein durch die ungesättigten Randkohlenstoffatome der primären Teilchen, etwa wie bei den Versuchen von WOLF und RIEHL (182) (vgl. S. 398), sondern nur durch zusätzliche Störstellen im Sinne SMEKALS (und TAYLORS) der Quantität nach erklärbar sei. So soll auch durch Kornvergrößerung, d. h. Erhöhung des Blättchenumfangs, die Aktivität solcher Kohle nicht abnehmen!

In der Beurteilung katalytischer Erscheinungen werden, wie die Durchsicht des Materials zeigt, die gekennzeichneten „aktiven Stellen“ gleichmäßig behandelt, und das Erscheinungsbild scheint ja bei Me-

tallen und typischen Salzkristallen in der Tat das gleiche zu sein, obwohl doch in der Theorie von KOSSEL-STRANSKI die verschiedenen Bindungszustände energetisch für derartige analoge Oberflächenstellen durch große Gegensätzlichkeit ausgezeichnet waren. Dieser scheinbare Widerspruch ist leicht zu beseitigen, wenn man sich der Überlegungen über das Problem der Gleichgewichtsform (Teil I, S. 158 ff.) erinnert.

Bei heteropolaren Kristallen sind zwar Ecken und Kanten im Mittel von Gitterbausteinen besetzt. Aber diese Örter sind für anzulagernde (adsorbierende) Bausteine des gleichen Bindungszustandes Stellen erhöhten Potentials; an ihnen muß im Mittel zuerst eine Anlagerung erfolgen. Soll man nach I. N. STRANSKI (158) als „aktive Stellen (Zentren)“ zweckmäßig die bezeichnen, an denen am leichtesten Anlagerung erfolgt, als „Lockerstellen“ aber solche, die am leichtesten abgelöst werden können, so sind hier beide identisch.

Bei homöopolar aufgebauten Kristallen sollte zwar das Wachstum einer neuen Netzebene im Gegensatz zu den vorigen im Innern einer Kristallfläche, nicht am Rande beginnen. Doch waren die Randörter „Lockerstellen“, und im Gleichgewicht waren daher große Teile von ihnen (Fig. 15 in Teil I!) im Mittel unbesetzt, da sie loser als am halben Kristall gebunden sind. Dann sind aber diese Randstellen wie bei heteropolaren Kristallen für eine Adsorption Stellen erhöhten Potentials, wie sie auch beim Wachstum in erster Linie vor der Neubildung einer Netzebene besetzt würden. Dies ist das Entscheidende.

Ganz analoge Betrachtungen lassen sich für alle aus irgendwelchen Gründen auftretenden Schadensstellen an Kristalloberflächen (Konkavitäten) durchführen (STRANSKI, SPANGENBERG, KLEBER).

Alle diese Stellen sind es also, die die für eine Reaktion zu trügen Partner „reaktionsfähig“ machen, indem an ihnen die dafür notwendige „Aktivierungsarbeit“ aufgebracht werden kann. Was am Einzelkristall Ecken und Kanten und jene Schadensstellen sind, bedeuten in Kornaggregaten — und mit solchen von feinem bis feinstem Korn hat man es ja fast ausnahmslos bei allen katalytischen Prozessen erfahrungsgemäß zu tun — die Korngrenzen, Stellen, wo die gegenseitigen Begrenzungselemente der Körner an der Oberfläche der Versuchskörper austreichen.

Hieraus lassen sich umgekehrt nun auch wiederum „Vergiftungserscheinungen“ an Katalysatoren verstehen. Es sei bei dieser Gelegenheit daran erinnert, daß schon R. MARC bei seinen wichtigen Studien auf den Zusammenhang dieser Erscheinungen mit der Adsorption ausdrücklich hinwies; das war 1910! Die für die Katalyse erforderlichen aktiven Stellen sind „blockiert“, d. h. sie sind bereits besetzt von anderen fremden Partikeln, die mit der beabsichtigten

Reaktion an sich nichts zu tun haben, aber jedenfalls dort fester gebunden sind als die gewünschten Reaktionspartner.

Auch die Fragen der „Passivität“ sollen sich so leicht verstehen lassen. Hemmungen der Auflösungsgeschwindigkeit konnten bis dahin nur durch ganze, die Reaktion erschwerende Deckschichten erklärt werden. TAMMANN nahm molekulare Schichten von Sauerstoff an, die die freien Valenzen der Metallatome in der Oberfläche ab-sättigten. Es genügt aber jetzt anzunehmen, daß jene „Lockerstellen“ durch deckende, stabilisierende Fremdatome oder -molekeln, die dort „dimensionslose“ oder „eindimensionale“<sup>1)</sup> Verbindungen bilden, geschützt sind (I. N. STRANSKI und Z. C. MUTAFTSCHIEW (161)). Ihre Adsorption geschieht ja aber vornehmlich dort. Lückenloser Deckschichten bedarf es nicht mehr. Ebenso kann die Veredelung von z. B. Fe durch Cr so erklärt werden, daß (vgl. nur wieder Fig. 15 in Teil I) die Cr-Atome alle diese Lockerstellen selbst besetzt halten.

Vielleicht ist es zweckmäßig, noch auf den folgenden Punkt hinzuweisen. Es wurde früher begründet, daß die Anlagerungsörter adsorbierter Partikeln je nach ihrem Atomzustand bei gleichem Adsorbens verschieden sind. VAN DER WAALSSche Kräfte als Ursache der Adsorption z. B. führen zu einer Anlagerung dort, wo sie die meisten Nachbarn haben. Das sind gerade nicht Störstellen in der verschiedenen, vorher behandelten strukturellen Bedeutung, insofern wie bisher deren Ränder gemeint sind. Da aber bei mikroskopischen Aggregaten Störstellen jeder Sorte zumeist mit Konkavitäten verbunden sind, so kommt es dennoch auch für diesen Fall praktisch wohl meist auf dasselbe Ergebnis hinaus. In vielen Fällen scheint uns aber im Schrifttum eine dieses nicht bedenkende, unvorsichtige und zu schematische Benutzung dieses Faktors vorzukommen!

### C. Kristallographische Anmerkungen zum Studium der Adsorptionserscheinungen. Allgemeine Folgerungen für den Zusammenhang der beiden Erscheinungsgebiete

Überblickt man das keineswegs einfache und übersichtliche Bild der Adsorptionserscheinungen und fragt nach der Nutzenanwendung für die kristallographischen Belange, so muß man trotz der Fülle des Erarbeiteten doch eingestehen, daß hier noch viel Arbeit zu leisten ist. Man braucht nur auf die Verworrenheit in der Ausdeutung des Trachtproblems, mit dem wir uns im III. Teil beschäftigen werden, hinzuweisen, um zu erkennen, welche Kluft hier noch zu überbrücken ist, zu überbrücken nur durch eine gegenseitige befruchtende Arbeit

<sup>1)</sup> In Anlehnung an eine von EVANS geprägte Bezeichnungsweise vom zwei-dimensionalen Oxyd für die besondere Art der Bindung in Deckschichten.



von Physikochemikern und Kristallographen, an der es bisher vielfach mangelte.

Es konnte zwar festgestellt werden, daß wichtige Fortschritte in der Erkenntnis der Adsorptionsvorgänge dort erzielt wurden, wo man kristallographische Gesichtspunkte berücksichtigte, wo man, kurz gesagt, von der „strukturgleichgültigen“ Adsorption des Kolloidchemikers zur strukturell bedingten überging. Als hervorstechender großer Gewinn erscheint aber zunächst nur die Einführung der „aktiven Stellen“ jeder Art. Insbesondere die wichtige Analyse der komplexen Übergänge in Richtung auf eine Unterscheidung der „Grunderscheinungen“ bei der Adsorption (KOLTHOFF) hat noch nicht zu einer einmütigen Stellungnahme geführt. Im übrigen ist die Verwendung solcher Gesichtspunkte in einer für den Kristallographen vielfach noch unbefriedigenden und unzulänglichen Weise erfolgt, vielleicht z. T. auch noch nicht anders möglich gewesen. Einige der wesentlichen Mängel seien zunächst gekennzeichnet.

Meist handelt es sich bei den verwendeten kristallisierten Adsorbentien um mikrokristalline Beschläge oder Fällungen. Günstigenfalls sind die Oberflächen nach der radioaktiven Indikatorenmethode ermittelt, aber selbst dann mit wenigen Ausnahmen nach ihrem kristallographischen Charakter unbekannt, zum mindesten unsicher bekannt geblieben. Oder es muß aus mehr oder weniger unbegründeten Annahmen über Raumbedarf und Gestalt der Adsorptivpartikel die besetzte Oberfläche berechnet und kann dann mit der ebenso ungenau mikroskopisch ermittelten Gesamtoberfläche verglichen werden. Wie kann aber die wirksame „spezifische“ Oberfläche eines Adsorbens, wie kann eine Belegungsdichte ohne Kenntnis ihres kristallographischen Charakters sicher ermittelt werden? Für heteropolare Gitter liegt dabei der Fall noch schlimmer als etwa bei metallischen, wo wenigstens völlig gleichartige Gitterbausteine an jedem Ort der adsorbierenden Oberfläche vorhanden sind<sup>1)</sup>. Gemildert wird das Mißtrauen gegen diese Methoden nur durch die (Schlimmstes verhütende) allgemeine Erfahrungstatsache, daß bei Fremdstoffpartikeln, sonderlich solchen anderen Bindungszustandes, auch im ungünstigsten Falle selten mehr als eine monomolekulare Schicht herauskommt (vgl. aber unten!).

Daß die Größe der Oberfläche in so zahlreichen experimentellen Untersuchungen unbekannt blieb, ist von K. FAJANS - T. ERDEY-GRÜZ

<sup>1)</sup> Ein demgegenüber anders gelegener Fall sei eigens vermerkt: Die Messungen der Adsorption von Laurat und Laurinsäure an  $\text{BaSO}_4$  durch N. HEID (61a), wo ein der angewandten Adsorptionslehre (Flotation) entlehnter Gedanke Vergleich und Deutung scheinbar widersprechender Messungen rechtfertigt!

Der Wert der Untersuchungen von DE BOER und Gen. war früher auch gebührend gewürdigt, die kleine „kristallographische Schwäche“ ernsthaft diskutiert!



(a. a. O.) als ein großer Mangel durchaus richtig empfunden worden. Ein Vergleich der mit anderen Adsorbentien erhaltenen Ergebnisse über das „Adsorptionsvermögen“ erschien ihnen daher auch nur dann erlaubt, wenn sehr große Unterschiede im Adsorptionsvermögen beobachtet sind. Es ist hiernach in vielen Arbeiten sicher nicht verfahren.

Sei auch darauf hingewiesen, daß die durch das Problem der Störstellen und Kristallbaufehler gegebene Beschränkung der Indikatorenmethode unseres Wissens nicht diskutiert wurde. Etwa aus einer „homogenen“ Radiographie den Schluß zu ziehen (36), daß derartige aktive Stellen bei einem mikrokristallinen Beschlag für die untersuchte Adsorption keine Rolle spielen, halten wir für bedenklich, es sei denn, es handle sich nur um Korngrenzen, es gebe keine SMEKALschen Fehler und das Korn sei sehr grob<sup>1)</sup>!

Die ermittelten Belegungsdichten sind im Sinne des Kristallographen dann aber im allgemeinen auch nur „mittlere“ Werte für die betreffenden mikrokristallinen Adsorbentien. Wieweit nicht einmal diese in gewisser Weise Konstanten für einen bestimmten Gleichgewichtszustand darstellen, wird durch die „Störstellen“ dann des weiteren in Frage gestellt. Es muß in diesem Zusammenhang daran erinnert werden, daß auch Ansichten dahingehend geäußert sind, um gewisse Versuchsergebnisse zu erklären, daß an diesen Stellen reichlicher adsorbiert werde als auf der übrigen Oberfläche, daß also etwa dort ein polymolekularer Film entstände, während das übrige noch gar nicht belegt sei oder doch erst beginne, beschickt zu werden. Daß wahre Adsorption nur an solchen Störstellen erfolge, war die extreme Ansicht KOLTHOFFES (vgl. S. 384 u. 421). Daß die „Störstellen“ bei niederen Belegungszahlen (auf Grund der Außenkonzentration — vgl. die Adsorptionsisotherme, auch deren „Anomalien“ im „verdünnten“ Gebiet! —) zunächst allein besetzt sind, ist nach allem Gesagten selbstverständlich.

Wo hinsichtlich einer Ionenadsorption an heteropolaren Adsorbentien für allgemeine und speziellere Überlegungen die Struktur der Grenzfläche benötigt wurde, hat man dann (vgl. Abb. 13) stillschweigend eine Ladungsverteilung angenommen, nach Art einer STRANSKISCHEN vollständigen Fläche, ohne sich von der Berechtigung dieser Voraussetzung für den benutzten Fall Rechenschaft abzulegen<sup>2)</sup>. Ferner ist, wie schon S. 383 angedeutet wurde, die geschilderte, zumeist gewählte Annahme über die Ladungsverteilung an der Grenzfläche des Adsorbens nicht einmal eine zwingende Notwendigkeit, jeden-

<sup>1)</sup> Dem gleichen Irrtum unterlag K. HOROVITZ (65).

<sup>2)</sup> Für den Ausgangsfall solcher Betrachtungen war das schon nicht der Fall. Wir sehen dabei noch ab von der neuen, durch das STRANSKI-Problem der unvollständigen Kristallflächen gegebenen Komplikation.

falls für viele Fälle nicht. Es kann gemäß den schematischen Bildern der Abb. 17 angenommen werden, wie das auch der Ausfall gewisser Experimente nahelegt, daß wegen des unsymmetrischen Feldes der erstadsorbierten polaren Ionen die Zusatzladungen der Doppelschicht, je an einer der ersten, rein elektrostatisch in der darüber befindlichen zweiten Schicht lokalisiert werden, so wie dies theoretisch für eine einionig besetzte Grenzebene eines Ionengitters von vornherein grundsätzlich nicht anders vorstellbar ist.

Mit den geschilderten Mängeln hängt es zusammen, daß im allgemeinen der Zustand der „Sättigung“ in Beziehung zur kristallinen Unterlage wenig geklärt ist. Daß er der vollständigen monomolekularen bzw. -atomaren Schicht entspricht, wird so oft errechnet. Doch scheint dies häufig mehr dem Wunsche zu entsprechen, die Theorie zu befriedigen; angesichts des meist nur unsicher bekannten Raumbedarfs wie der Gestalt der adsorbierten Partikel wird sich das unschwer dann immer so ausrechnen lassen. Sicherlich ist weitgehend die maximale Belegung kleiner, oft sogar viel kleiner als der optimalen, d. h. der theoretischen, wenn man sich alle „Stellen“ gleich abgesättigt denkt, entspricht. Das ist für alle Formen der Adsorption anscheinend sicher belegt.

So zeigten auch die maximalen Belegungsdichten für die Adsorption verschiedener Gase an Glimmer (in einer der ersten bahnbrechenden Arbeiten von LANGMUIR, 1918) große Unterschiede, jede der Zahlen dabei bezeichnenderweise mit der Temperatur absinkend. Indem dies als eine Verletzung der strengen Grundlage der LANGMUIRSchen Theorie angesehen wurde, berichten DOHSE-MARK (a. a. O.) über Versuche, dem abzuhelfen, insbesondere auch von der Temperatur-unabhängigen Sättigungsgrenze freizukommen. Theoretisch ist hier Abschließendes bis jetzt nicht erreicht worden.

Wie stark dabei die Bedeckung bei Sättigung bei gleichem Adsorbens noch von der Natur des Adsorptivs, selbst bei gleichem Bindungszustand, abhängt, ohne daß es nun eine reine Raumbedarfsfrage wäre, lehren u. a. die S. 366 vorgeführten Zahlen nach den Versuchen von DE BOER. Es ist dann aber ebensowenig statthaft, aus der in einem Fall gemessenen Adsorption auf die Größe der Oberfläche eines anderen Adsorbens aus der bei diesem adsorbierten Menge des gleichen Adsorptivs zu schließen. Dies zeigten z. B. auch die Messungen von J. TERWELLEN (S. 386). Der wahrscheinlicherweise gleichzeitigen Adsorption des Lösungsmittels, sofern vorhanden, ist eigentlich selten gedacht (vgl. unten). — Die Bedeutung der Struktur der Grenzfläche erhellt auch aus der von H. KAUTSKY und E. GAUBATZ<sup>1)</sup> bei Versuchen über die Adsorption von CO<sub>2</sub> an Siloxan und Mono-

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. **191**, 382; 1930.

bromsiloxan gewonnenen Einsicht, wie keineswegs die wirksame Oberfläche sich etwa einfach „durch Addition der Flächenanteile der wirksamen Oberflächenbausteine“ ergebe, sondern wie ausschlaggebend doch der Verteilungszustand, die „spezifische Konfiguration“ der verwendeten Grenzfläche sei!

Der Bedeutung des Lösungsmittels für die Adsorption gelöster Adsorptive ist auch selten gebührende Beachtung geschenkt. Wenn in wässrigen Lösungen selbst für Sättigung häufig bei weitem nicht einmal vollständige monomolekulare Bedeckung der Oberfläche des Adsorbens gefunden wird, so muß an eine Adsorption des Wassers selbst gedacht werden. Für die Frage von Verdrängungen und damit für die Adsorption der gelösten Adsorpte an sich dürfte das relative Verhalten der wenigstens an heteropolaren Gittern sicherlich stark adsorbierten Wasserdipole von wesentlicher Bedeutung sein. — Wie weit die Bestimmung des neben KCl an  $\text{BaSO}_4$  adsorbierten Lösungsmittels (Wasser) als solchen durch L. DE BROUCKÈRE (21a) zuverlässig ist, mag schwer zu beurteilen sein. Jedenfalls gibt diese die Summe der adsorbierten Anteile  $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  als konstant und stets gleich der Sättigungsmenge für KCl an, das Verhältnis  $\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}$  aber dabei stets als höher denn im Außenraum; es ist abhängig von der Konzentration der Lösung und steigt mit ihr an. Es steigt auch mit der Temperatur an — daher ist die Adsorption von KCl weniger exotherm als die von  $\text{H}_2\text{O}$ .

Auch die Adsorption der Ionen  $\text{H}'$  und  $(\text{OH})'$  kommt in Frage. Auf die verdrängende Wirkung von  $\text{H}'$  wurde S. 382 hingewiesen. — Auch KRUYT und VAN DER WILLIGEN streiften sie bei ihren S. 402 besprochenen Untersuchungen. Die negative Aufladung ihres Silberjodidsols reinem Lösungsmittel gegenüber führten sie auf die Adsorption von  $(\text{OH})'$  zurück, wiewohl im Sinne ihrer sonstigen Ergebnisse dieses Ion nicht „ins Gitter von  $\text{AgJ}$  paßte“; erklären konnten sie sich diesen Effekt nur mit der abnorm hohen Beweglichkeit des Ions. Die richtige Deutung liegt ja aber nach der Polarisations-theorie in der nicht äquivalenten Adsorption arteigener Gitterionen (LANGE und CRANE, S. 370).

Große Bedeutung für alle Fragen der Adsorption und der Kristalltracht legt CH. H. SAYLOR (138) der starken Adsorption der Ionen  $\text{H}'$  und  $(\text{OH})'$  und ihrer verdrängenden Wirkung bei. Wie dieser Forscher auf dem Gedanken des Zusammenhanges beider Erscheinungen eine modifizierte Trachttheorie entwirft und Schlüsselexperimente für die Adsorptionerscheinungen überhaupt dementsprechend in der Verwendung saurer und alkalischer Salzlösungen erblickt, soll im III. Teil entwickelt werden.

Nur Ansätze der erwünschten, kristallographisch eindeutigen Betrachtungsweise finden sich zuweilen. So haben



P. M. WOLF und N. RIEHL (182) das Adsorptionsvermögen isolierter Grafitkriställchen gegenüber Emanation ( $\text{RaB} + \text{C}$ ) untersucht. Sie gingen von dem Gedanken aus, daß ja die Bindungsverhältnisse der C-Atome innerhalb der basischen Schichten (Atombindung) andersartige als die zwischen diesen Blättern sind und daß unabgesättigte „freie Valenzen“ von C-Atomen nur auf (10 $\bar{1}$ 0)-Flächen und an den Kanten, nicht aber auf der (0001)-Fläche vorhanden sind. Radiogramme solcher in emanationshaltiger Luft gehaltener, dünner, basischer Flitterchen zeigten in der Tat den erwarteten Effekt, eine mindestens reichlichere oder bevorzugte Schwärzung der Umgrenzung der Blättchen.

Anfänge von experimentellen Beobachtungen über die Abhängigkeit der Elektronenemission nach Adsorption von der kristallographischen Orientierung liegen für metallische Grenzflächen in den Arbeiten von E. BRÜCHE und Gen. mit dem „Elektronenmikroskop“ vor<sup>1)</sup>.

In dieser Hinsicht ist mir nun auch weniger das Ergebnis als die Deutung jener Ladung von AgJ-Niederschlägen gegenüber ihrer gesättigten Lösung immer verdächtig gewesen. Zwar läßt sich gegen das Bündige jener Betrachtungen über die Berücksichtigung der ungleichen Ionenpolarisation und dementsprechend unterschiedlicher Anlagerungsarbeiten nicht das geringste einwenden. Ebenso wenig läßt sich aber die Berechtigung der folgenden Fragestellung bestreiten: Bestimmt nicht bei heteropolaren Gittern — abgeschwächt gilt alles zu Sagende für Übergangszustände — die Art der kristallographischen Begrenzung die Aufladung? Ist nicht etwa, um unsere Vorstellungen an einem konkreten Beispiel zu erläutern, im Steinsalztypus die „vollständige“ Form {100}, die Gleichgewichtsform mit ihrer schachbrettartigen Verteilung der beiden entgegengesetzten Ladungen, der gesättigten Lösung gegenüber praktisch neutral und ist demgegenüber ein von (111)-Flächen begrenzter Kristallkörper merkbar aufgeladen (selbst bei Auffassung von STRANSKISCHEM Stufenbau)? Daß im Gleichgewicht solche Flächen dann immer Anionenebenen nach außen kehren, könnte dabei gerade aus der relativen Polarisierbarkeit der Ionen verstanden werden. Wenn also in einem Experiment bei der Adsorption fremder Ionen Äquivalenz für Kationen und für Anionen festgestellt wird, möchte es vielleicht damit in Zusammenhang gebracht werden, daß der betreffende Kristall von elektrisch neutralen vollständigen Wachstumsflächen umgeben ist. Auch Spaltflächen von Glimmer zeigen unmittelbar nach dem Spalten eine elektrische Aufladung (vgl. S. 330 und 435). Kriställchen regulärer AgJ-Niederschläge besitzen bekanntlich

<sup>1)</sup> E. BRÜCHE, Z. techn. Phys. **16**, 623; 1935; vgl. auch W. SHOCKLEY und R. P. JOHNSON, Phys. Rev. (2) **48**, 973; 1935. — R. P. BIEN, ebend. **47**, 806; 1935.



oktaedrischen Habitus. Gestützt werden solche Gedanken durch das analoge Ergebnis an Niederschlägen von Thallosalzen (70; vgl. S. 380), die bevorzugt die einionigen Würzelflächen ausbilden.

Erschwert wird eine abschließende Beurteilung gerade durch die neue, außerordentlich bemerkenswerte, röntgenographisch sichergestellte Beobachtung von N. H. KOLKMEIJER und J. W. A. VAN HENGEL (74). Silberjodid, das in Gegenwart überschüssiger  $J'$ -Ionen gefällt wird ( $AgJ$  Kahlbaum gelöst in konzentrierter Lösung von  $KJ$  und dann in Wasser gegossen), zeigt danach hexagonale Struktur; ein Überschuß von  $Ag'$ -Ionen (ebenso, nur mit konzentrierter Lösung von  $AgNO_3$ ) ruft Bildung der regulären  $\gamma$ -Modifikation vom Zinkblendetypus hervor. Man kommt zu der bedeutsamen Frage, ob zwischen dieser strukturellen Erfahrung und der Aufladung des Gefällten bei Überschuß der einen oder anderen Sorte nicht irgendein Zusammenhang besteht! Sollte gar die elektrometrisch festgestellte Verschiebung des „Äquivalenzpunktes“ damit zusammenhängen? Und welcher Art ist die Fällung genau an diesem, bei Verwendung möglichst genau äquivalenter Mengen der Ausgangsstoffe? <sup>1)</sup>

Fragen wir daher noch, wie sich denn hexagonales Silberjodid in Lösung verhielte. Prismatische Kriställchen  $\{10\bar{1}0\}$  mit  $\{0001\}$  — dies dürfte etwa im Grundzug die „Gleichgewichtsform“ sein — müssen wohl eine negative Aufladung zeigen: die Prismenflächen sind elektrisch neutral, die Basis wäre elektronegativ aufgeladen, wenn eine Jodebene äußerste Begrenzungsebene ist. Das letztere billigen wir nach den früheren Erörterungen wieder zu.

Die Verschiedenartigkeit des Bindungszustandes wirkt sich, wie STRANSKI bemerkt, schon in Richtung auf eine „auswählende“ Adsorption aus. In der Tat kann man sich vorstellen, daß ein Ionengitter an sich Partikel jedes Zustandes sich adsorptiv anzulagern vermag, wie aus den Besprechungen über die von ihm ausgehenden Kraftwirkungen (B 2) unmittelbar hervorgeht. — Wenn man sich nach neueren Arbeiten den Zustand eines Metalls im Gegensatz zu anderen Bindungszuständen nicht nur so vorstellen soll, daß es „freie Elektronen“ besitzt, daß in einem „Elektronengas“ Atomionen schweben, sondern auch daß noch recht niedere, leicht erreichbare Energieniveaus von Elektronen unbesetzt sind, so wird man gerade auch für sie eine starke Vielfalt der Adsorptionerscheinungen aller Grade an der Grenzfläche zu erwarten geneigt sein. Das bisher bekannte experi-

<sup>1)</sup> Vielleicht erhält man am Äquivalenzpunkt und um ihn herum (infolge lokaler unvermeidbarer Konzentrationsschwankungen) syntaktische Gebilde beider Modifikationen (im Sinne von UNGEMACH (vgl. S. 344)). Damit eröffnete sich zugleich eine Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten solcher!

mentelle Material scheint dem zu entsprechen. — Sicherlich kann aber ein Molekülgitter, von dem nur schwache VAN DER WAALSSche Kräfte in die Umgebung ausstrahlen, keine Ionen adsorbieren. Auch an einem Gitter mit Atombindung mag dies nur unter besonderen Umständen erfolgen. Hieraus wäre das Versagen einer Aufwachsung wie der von KJ auf Diamant (vgl. S. 427) zu erklären. Bedeutungsvoll wären in der Hinsicht Adsorptionsversuche von Ionen an Gittern von Dipolmolekülen. — Wie gewisse Erfahrungen über Kristalltrachtbeeinflussungen in dieser Hinsicht verwertet werden könnten, werden wir später (Teil III) sehen.

Die im Abschnitt B gegebene Übersicht der Erfahrung zeigt das Bild eines solchen einseitigen Verhaltens immerhin. Es kann also wohl schon nicht grundsätzlich jede Bausteinart an einem Kristall jedes Bindungstypus „adsorbiert“ werden, d. h. im Mittel oder auch überhaupt nur in merkbarer Menge eine endliche Verweilzeit beim Auftreffen aus dem Außenraum (gegenüber  $\tau = 0$  für eine wahre Reflexion) zeigen. Die adsorptive Bindung hängt ab von einer nicht umkehrbaren Art der Wechselwirkung der beiderseitigen Kräfte. Die Adsorption kann dabei geradezu Übergangstypen schaffen. Sie erscheint damit in gewisser Weise als ein Abbild „chemischer Affinitätsbeziehungen“. In diesem Sinne hat der richtig verstandene Begriff der „Adsorptionsverbindung“ seine gute Bedeutung. Die „Stärke“ der Bindung entspricht jenen „atomchemischen Voraussetzungen“. Der Streit um eine mehr physikalische („reine“) oder eine mehr chemische Adsorption wird gegenstandslos.

Wie nun aber die so von den Kräften abhängige Art der adsorptiven Bindung in einer stufenweisen Reihe offenbar dem physikalischen Zustand der Adsorptionsschicht parallel geht derart, daß je weniger „rein“ im Sinne von F. LONDON die Adsorption ist, d. h. je ausgeprägter der atomchemische Zustand, je spezifischer das Kräftefeld jeder einzelnen Partikel von Adsorptiv und Absorbens wird, um so mehr der Übergang vollzogen wird von dem Zustand eines lockeren zweidimensionalen Gases zur starr lokalisierten Adsorptionsverbindung im engsten chemischen Sinn, so tritt nach der Erfahrung auch das „Spezifische“ der Adsorption heraus. Die VAN DER WAALSSche Adsorption ist noch ganz unspezifisch. Sie hat auch kaum Interesse für den Kristallographen.

Nach dieser Andeutung ist u. E. das Problem des „Spezifischen“ zunächst so zu sehen, daß man fragt: Gibt es und bei welchen Beziehungen des Bindungszustandes von Adsorbens und Adsorptiv eine spezifische Adsorption und wo sind jeweils ihre Grenzen?

In diesem Sinne ist nichts als die relative Stabilität der „Adsorptionsverbindung“ ein Maß des Spezifischen,

„Adsorptionsverbindung“ sinngemäß als lokalisierte, starre Bindung verstanden, wobei sie in gleicher Weise in isolierte Molekeln gewissermaßen aufgelöst sein wie auch, im idealsten Grenzfall, als zweidimensionale „Schicht“ entwickelt sein kann. So spricht HELD (61a) bei Ionenadsorption bezeichnend von der ersten als der „chemischen“ Adsorptionsschicht, während, sofern die Bildung einer weiteren erfolgt, für sie nur VAN DER WAALSSche Kräfte im Spiel seien (vgl. DE BOER nach Früherem). Spezifisches ist dann nur ein anderes Wort für „Stärke“ der Bindung. Die Adsorption ist von einer „Schwelle“ an merkbar, nicht mehr vernachlässigbar gering<sup>1)</sup>.

Doch trifft das noch nicht alles. Das Problem des eigentlich „Spezifischen“ („Selektiven“) der Adsorption liegt noch tiefer.

Man denke nur an die noch unverstandenen spezifischen Effekte der heterogenen Katalyse. Die meisten sehen hier wohl einfach die Ursache in einer vorerst nicht weiter zu deutenden Selektivität der Adsorption -- dabei sind, im Sinne des Vorigen, dieselben Bindungszustände beteiligt! — Für andere ist Adsorption an sich kein Grund für eine positive Katalyse. H. R. KRUYT (85) führte dafür den Gedanken ein, angeregt durch die Untersuchungen von I. LANGMUIR und W. D. HARKINS über die Oberflächenorientierungen kettenförmiger Molekeln (vgl. auch S. 360), daß diese Orientierung der adsorbierten Molekeln in der Adsorptionsschicht dafür verantwortlich gemacht werden könne. KRUYT muß für kleine anorganische Molekeln zugestandenermaßen den Beweis schuldig bleiben; doch begab er sich unnötig der Unterstützung durch den weiteren wichtigen, zuerst wohl von HABER (Nobelvortrag 1922, vgl. H. CASSEL (26)) herangezogenen Gedanken, als mögliche Erklärung der heterogenen Katalyse die durch Versuche, wie früher geschildert, nachgewiesene Polarisation der orientierten Partikeln zu nehmen.

Aber man bedenke weiter eine Anzahl von Erfahrungen, die sich für gleiche Gitter auf im Bindungszustand gleiche Adsorpte beziehen.

Zur Frage des „spezifischen“ Charakters vornehmlich einer Ionenadsorption finden sich im Schrifttum seit längerem eine Anzahl von Angaben. Schon R. MARC (103) wollte Derartiges beobachtet haben. Nach ihm adsorbiert fein gepulverter Kalkspat  $\text{NaNO}_3$  aus Lösungen stark,  $\text{KNO}_3$  nicht oder jedenfalls kaum merklich:  $\text{BaCO}_3$  verhielt sich den beiden Arten von Lösungen gegenüber umgekehrt. Dies würde bedeuten, daß eine Isomorphie (im weiteren Sinn) für eine selektive Adsorption verantwortlich sein könnte. Leider sind diese Angaben durch experimentelle Wiederholung nicht gesichert.

<sup>1)</sup> Vom Methodischen her kann eine Adsorption nie ganz gelegendet werden. Selbst in Arbeiten, die sich der empfindlichen Methode der radioaktiven Indikatoren bedienen, findet man doch meist die vorsichtige Formulierung „unmerklich“ gegenüber starken Effekten!



Wenn man bedenkt, daß  $\text{KNO}_3$  in einer metastabilen Modifikation aus stark übersättigter Lösung leicht auskristallisieren kann, muß der Befund sogar befremdlich erscheinen. O. RUFF und E. ASCHER (136) konnten sie nicht bestätigt finden. Auch liegt das eindeutige Ergebnis von L. ROYER (a. a. O.) vor, der nicht aus wässriger, aber alkoholischer Lösung die regelmäßige Aufwachsung von Rhomboedern dieser Modifikation auf frischen Spaltflächen von Kalkspat bewerkstelligte. (Wässrige Lösung benetzt schlecht!) — Daß das Ion K an sich auf Kalkspat adsorbiert zu werden vermag, beweist schon die Aufwachsung von KJ. Aber das geschieht auch nur auf einer Fläche von anderem kristallographischem Charakter als das Rhomboeder {100}, das sicherlich die Grenzflächen des von MARC verwendeten Pulvers bildete.

Einen Beitrag leistet auch die den Versuchen von H. R. KRUYT und P. C. VAN DER WILLIGEN (86) gegebene Fragestellung: Welche Ionen, einer äquimolekularen Mischung zweier einander fällender Elektrolyte als Überschuß zugesetzt, peptisieren den ausfallenden Körper als Sol oder m. a. W., welche sind geeignet zum Aufbau einer Doppelschicht? Die Versuche wurden an Silberjodid, das bei äquivalenter Mischung eine Flockung, kein Sol ergab, die selbst negativ geladen ist (vgl. S. 370), angestellt<sup>1)</sup>. Es ergab sich, daß die Ionen<sup>2)</sup>  $\text{J}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$  stabilisieren, dagegen  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{CO}_3''$ ,  $\text{HPO}_4''$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$  das Silberjodid zum Ausflocken bringen. Die Erklärung wurde durch eine spezifische Bindung der Ionen gegeben, weil sie gut „in das Raumgitter von Silberjodid passen“; auch die flockenden Ionen bilden teilweise mit  $\text{Ag}'$  schwerlösliche Salze und sollten nach der Adsorptionsregel adsorbiert werden. — Ebenso schlossen KING und PINE (a. a. O.), daß  $\text{TI}'$  besser als  $\text{Ag}'$  an  $\text{TIJ}$  adsorbiert werde (vgl. S. 380), weil es besser ins Gitter passe, trotzdem im Sinne jener Regel  $\text{AgJ}$  schwerer löslich ist als  $\text{TIJ}$ .

Etwas unleugbar Spezifisches liegt ja auch in den von O. HAHN (58) mitgeteilten vergleichenden Beobachtungen über die Adsorption von  $\text{ThB}^{+2}$  an  $\text{AgBr}$  und  $\text{HgBr}$  (in schwach saurer Lösung mit verschiedenem  $\text{Br}'$ -Überschuß). HAHN bringt die unvergleichlich schwächere (bis unmerkliche in stärker salpetersaurer Lösung) Adsorption am Hg-Salz mit dessen weniger polarem Charakter in Verbindung. Ebenso soll an  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Kalomel) trotz  $\text{Cl}'$ -Überschuß kein  $\text{ThB}^{+2}$  adsorbiert werden, weil dieses Salz ein Molekül-, kein heteropolares Gitter mehr besitzt.

Schließlich liegt der ganze Sinn des (später ja etwas abgeschwächten) HAHNSchen Fällungs- und Adsorptionssatzes in dieser Richtung. Das Spezifische der mischkristallbildenden Ionen in

<sup>1)</sup> Die Überlegung, daß ja das immer anwesende  $\text{K}'\text{NO}_3'$  offenbar nicht zur Peptisation ausreicht, ist der Ausgangspunkt!

<sup>2)</sup> Immer als  $\text{K}'$ -Salze im Überschuß zugesetzt.



bezug auf die vorgegebenen isomorphen Gitter wurde abgetrennt von den anderen Adsorptionen, die nur bei bestimmten Oberflächen- und Ladungsbedingungen stattfinden sollten. Im zweiten Falle handelte es sich dann also eigentlich, um das an dieser Stelle noch einmal besonders hervorzuheben, um eine Art sekundärer Adsorption, keine eigentlich primäre, die aber gerade den Kristallographen interessiert, wiewohl in der praktischen Anwendung des Mineralogen auch der zweite Fall seine weittragende Bedeutung hat. Man ersieht aber, so meinen wir, aus dieser Blickrichtung auch wieder die nicht einmal sehr glückliche und zu mißverständlichen Erörterungen Anlaß gebende Formulierung. In der Abtrennung der „Adsorption“ von der angeblich durch Isomorphiebeziehungen allein beherrschten „Mitfällung“ wird nun auch die erste wieder zu sehr „strukturgleichgültig“ gemacht! Umgekehrt kam FAJANS abschließend zu dem Urteil, daß, wenn zwar auch „der Isomorphismus nicht nur Einlagerung, sondern zweifellos auch eine Anlagerung begünstigt“, es dennoch unwahrscheinlich sei, daß „er eine notwendige Vorbedingung der Anlagerung eines Ions an eine neutrale Oberfläche bildet“. Der Zwiespalt der Meinungen spiegelt sich z. B. auch in dem zitierten Handbuchartikel von A. SMEKAL (12\*)<sup>1)</sup>.

Die zahlreichen Experimentalarbeiten, die sich mit der Frage der Kristalltracht in ihrer Abhängigkeit von offenbar „selektiv adsorbierten“ Fremdstoffen als Lösungsgegnossen beschäftigten (vgl. in (27\*) oder (11\*)), benutzen sämtlich als Arbeitshypothese diese Auffassung, die uns hier noch selbst Problem ist, und kommen so rückwärts zu den bekannten Schlüssen. „Adsorption“ als solche ist nirgends nach den dafür zur Verfügung stehenden Methoden nachgewiesen. Es ist daher verständlicherweise in diesem Abschnitt bewußt darauf verzichtet, die Ergebnisse dieser Arbeiten als Belege für irgendeine Auffassung vom Adsorptionsmechanismus mit heranzuziehen, zumal wir die Folgeerscheinung, das Kristallwachstum mit oder ohne Einschluß derartiger in der Mutterlauge anwesender Fremdstoffe, dynamisch z. T. etwas anders aufgefaßt wissen möchten. Hierüber bringt erst der III. Teil nähere Ausführungen.

Insgesamt: wo „Spezifisches“ experimentell genauer erfaßt schien, spielten offenbar kristallographische Momente herein. Ansätze von Deutungen zielten auch dahin. Das rein Chemische ist kristallographisch gelenkt: die Adsorptionsverbindung in ihrem Auftreten, in ihrer Stärke, ihrer Stabilität ist als „topochemisches“ Produkt kristallographisch gebunden. Die Adsorption ist katalytisch gelenkt durch das Trägergitter. Das Spezifische der Adsorption ist letztlich ein kristallographisches

<sup>1)</sup> Man vergleiche S. 817 und S. 824.

Problem, genauer gesagt, ein kristallchemisches Problem. Alle einzelnen Faktoren, die als von Einfluß auf eine Adsorption erkannt und benannt wurden (FAJANS, KOLTHOFF), geben, verknüpft, nichts als das System der modernen Kristallchemie. Nur daß dieses Bezugssystem für die dreidimensionalen Strukturen hier auf das Zweidimensionale beschränkt, angewendet erscheint<sup>1)</sup>. Damit ist dann auch der Anisotropie des Kristallinen in ihrer Bedeutung für Adsorption und ihr Spezifisches zum Recht verholfen. — Man beachte weiter insbesondere die Übergänge im Bindungstypus durch entsprechende Kombination von Adsorbens und Adsorptiv (vgl. S. 427 und I, 91, S. 476 ff.).

So erscheint es uns unvollständig, wenn in einer Übersicht über Fortschritte auf dem Gebiete der Adsorptionerscheinungen (26) die drei folgenden molekularen Effekte als das Charakteristische des adsorbierten Zustandes angegeben werden: 1. die zwar durch die Wärmebewegung gestörte Orientierung der Moleküle, 2. die damit verbundene Molekeldeformation (Polarisation) im „Kraftfeld der Restvalenzen“, 3. die Anisotropie des Bewegungszustandes (VOLMER). Als Viertes, eigentlich Wichtigstes kommt das Kristallographische hinzu oder, wie man es auch anders schon, ohne auf diese kristallchemisch formulierbare Lenkung der Vorgänge den Hauptnachdruck zu legen, ausgedrückt hat: die Topochemie der Katalyse.

## D. Zur Dynamik und Kinetik regelmäfsiger Verwachsungen

### 1. Keimbildungskatalyse an Grenzflächen

Rein thermodynamisch hatte M. VOLMER (178; I, 121) in engster Anlehnung an W. GIBBS klar und überzeugend die katalytischen Wirkungen von Grenzflächen auf die Keimbildung in einer übersättigten homogenen Phase schlechthin herausgearbeitet. Die Keimbildungsarbeit als der Arbeitsbetrag zur Erzielung eines (nach Größe und Form) im Gleichgewicht befindlichen, wachstumsfähigen Keims ist gegen die Kapillarkräfte zu leisten, „um einen Zustand zu erzeugen, bei dem freiwillig weitere Abscheidung

<sup>1)</sup> In einer Auslassung über die Bedeutung der Grenzflächen in Zwillingen usw. sprach sich O. MÜGGE (108) für den Gedanken von Zwillingsteilchen aus, die in der Mutterlauge vorhanden seien (vgl. auch schon dies. Fortschr. 1, 64; 1911). Die Verwachsungen von R- und L-Quarz versuchte er unter entsprechender Annahme von „razemischen Teilchen“ zu erläutern, und für die regelmäßigen Verwachsungen hielt er den Gedanken für der Untersuchung wert, ob nicht „die Teilchen einer chemischen Verbindung“ der beiden Komponenten, die er in den Verwachsungsflächen annahm, auch in der Mutterlauge in geringer Konzentration vorkämen und, „soweit sie selbstständig kristallisieren, regelmäßige Verwachsungen der beiden Komponenten in molekularer Wiederholung vorstellen könnten“!

der neuen Phase stattfindet“ (genau abzüglich der beim Entstehen des Volums gewonnenen Arbeit!). Sie ist ableitbar als

$$(1) \quad W = \frac{1}{3} \sigma F \quad (W = \frac{1}{3} \Sigma \sigma F),$$

wo  $\sigma$  die spezifische Grenzflächenenergie an der betreffenden Phasengrenzfläche (für Kristalle die in Klammern gesetzte Abwandlung nach der bekannten GIBBS-CURIESchen Theorie) bedeuten.  $W$  ist zugleich als ein Maß der Stabilität des Systems im übersättigten Zustand anzusehen.

Ist schon irgendeine Phasengrenze vorhanden, etwa eine feste Wand ( $W$ ) gegen die übersättigte Phase ( $H$ ), und fragt man nach der entsprechenden Arbeitsgröße für die Entstehung eines Keims ( $K$ ) an der Phasengrenze, so ist diese

$$(2a) \quad W = \frac{1}{3} (\sigma_{WK} F_{WK} + \sigma_{KH} F_{KH} - \sigma_{HW} F_{HW}),$$

wobei  $F_{WK} = F_{HW}$  und  $F_{KH} > F_{HW}$  (aber nur sehr wenig größer); denn die Grenzfläche  $H-W$  verschwindet und zwei neue,  $W-K$  und  $K-H$ , entstehen dafür. Die erlaubte Vernachlässigung des genannten Unterschiedes ergibt

$$(2) \quad W = \frac{1}{3} F (\sigma_{WK} + \sigma_{KH} - \sigma_{HW}).$$

Es wird Arbeit gewonnen, solange

$$\sigma_{WK} + \sigma_{KH} > \sigma_{HW}.$$

Der Fall  $W = 0$  bei  $\sigma_{WK} + \sigma_{KH} = \sigma_{HW}$  bedeutet lamellenartige Ausdehnung von  $K$  zwischen  $W$  und  $H$ , d. h. völlige Benetzbarkeit.

Die Formel zeigt, daß hier also stets die Keimbildungsarbeit erniedrigt wird. Für feste Körper ist ja nun eine Messung von  $\sigma$  nicht möglich; relative Angaben erhält man aus dem bekannten Randwinkel  $\alpha$ , soweit es sich um flüssige Tropfen handelt.

Auf die Kristallkeimbildung ist der Ansatz grundsätzlich übertragbar. Da aber hier die Kenntnis der spezifischen Grenzflächenenergien ganz beschränkt ist und nur für den absoluten Nullpunkt gültige Berechnungen für einfache Ionenkristalle vorhanden sind, ist nur eine überschlägige Abschätzung der Verhältnisse möglich.

Die hier abgeleitete Keimbildungserleichterung an Grenzflächen ist experimentell seit langem bekannt und von M. VOLMER und A. WEBER (a. a. O.) eigens noch für eine Reihe von Salzlösungen an den verschiedenartigsten Kristalloberflächen aufs neue festgestellt worden, wobei natürlich quantitativ Unterschiede heraustreten: Die Verkleinerung des metastabilen Gebiets (gemessen an  $W$ ) zeigt sich an der entsprechenden Erniedrigung der Ausscheidungsübersättigung<sup>1</sup>.

Einen schönen experimentellen Beleg für die Arbeitsleistung nach der Gleichung (2) sehen wir in den zur Erklärung der sog. „Kristallisationskraft“ von C. W. CORRENS (28) unternommenen Versuchen.

<sup>1</sup>) Vgl. über das Ausbleiben einer derartigen Wirkung bei R. FRICKE (44); Verdrängungsarbeit vorher adsorbierter Partikel u. ä.!

CORRENS ließ in Glasgefäßen in wässriger Lösung Kristalle von Alaun wachsen, immer je einen mit einer gewogenen Glasplatte bedeckt, einen mit einem zwischengelegten Glimmerblättchen und einen unbedeckten Kontrollkristall. Es findet ein Heben des Gewichts statt, im zweiten Fall aber höchstens  $\frac{1}{10}$  des Betrages im ersten, häufig innerhalb der Fehlergrenzen überhaupt liegend. Die Abnahme der beim Heben geleisteten Arbeit erklärt sich aus der verminderten Grenzflächenspannung (Ersatz derjenigen für Glas-Kristall durch die für Muskovit-Kristall). In gleichem Sinn können Zusätze zur Lösung wirken. Hieraus kann man wichtige Schlüsse auf die Bildung natürlicher Kristalle aus verschiedenen Mutterlaugen ziehen. Wächst z. B. ein Gipskristall in Ton, so kann er „Selbstreinigungsvermögen“ zeigen, d. h. rein weiterwachsen, wenn

$$\sigma_{G,T} > \sigma_{G,L} + \sigma_{L,T}$$

(G = Gips, T = Ton, L = Lösung). Die gesättigte Kalziumsulfatlösung ist zwischen Kristall und Tonteilchen gesogen; der Gipskristall wächst verdrängend, so wie im Laboratoriumsversuch der Alaun die Glasplatte hob. Demgegenüber gilt offenbar für die „kristallisierten Sandsteine“ von Fontainebleau

$$\sigma_{KS} < \sigma_{KL} + \sigma_{LS}$$

(K = Kalkspat, S = Sand, L = Lösung); die wachsenden Kristalle umschließen den Fremdkörper.

Stellt die feste Wand W übrigens ein artgleicher Kristall, so entspricht das nach der Theorie von VOLMER angenähert dem vorigen Fall völliger Benetzbarkeit; die Abscheidungsgeschwindigkeit bei diesem höchsten Wert der „Keimbildungskatalyse“ ist die an der Phase selbst. Aber es wird nie genau  $W = O$ . Es bleibt eine „zweidimensionale Keimbildungsarbeit“, die für die Anlage einer neuen Netzebene aufzuwenden ist, übrig, und die Häufigkeit dieser Keimbildung soll dann bestimmend für die Wachstumsgeschwindigkeit der betreffenden Kristallfläche sein. (Hier münden wir wieder in die Betrachtungen des I. Teils ein (S. 156).)

Aber die Theorie kam hier nicht ganz durch. Um den Mechanismus der Bildung dieser zweidimensionalen Keime zu verstehen, scheint doch (I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW (160)) die Kenntnis der energetischen Verhältnisse der einzelnen molekularen Anlagerungsschritte notwendig — es gelang nicht, die notwendige eindimensionale Keimbildungsarbeit zu definieren! Auch wurde von STRANSKI gezeigt, daß überhaupt nicht sämtliche Kristallflächen über die Bildung zweidimensionaler Keime zu wachsen vermögen; es sind dies nur die zur „Gleichgewichtsform“ gehörigen Flächen, bei heteropolaren Gittern also nur die „vollständigen“ (159).

Nun sind aber die Werte der spezifischen Grenzflächenenergie, um bei dieser Betrachtungsweise noch zu verweilen, noch



sehr stark größen- und richtungsabhängig bei Kristallen. Für den  $\sigma$ -Wert einer Grenzfläche ist demnach sowohl der kristallographische Charakter bei gleicher „fester Wand“ als auch die gegenseitige Orientierung der angrenzenden Gitterebenen beider von Bedeutung.

Für die Auswirkung des erstgenannten Unterschiedes kennt man viele Belege aus dem Mineralreich. Das „selektive“ Auftreten von Mineralkrusten und -überzügen auf Kristallen älterer auf Mineralklüften ist häufiger ein charakteristischer Fundortshinweis. Wir nennen nur die Chloritbestreuung auf den Adularen der Schweizer Kristallkammern. Um an das vorher genannte Beispiel anzuknüpfen, so können sogar auch Gipse dem Ton gegenüber zuweilen sektorenweise unterschiedliches Verhalten zeigen. Die Anwachspyramiden einiger Kristallflächen enthalten Ton feinst verteilt eingeschlossen und sind in der Durchsicht trübe, andere sind frei davon und wasserklar durchsichtig.

Zwischen diesen Wachstumserscheinungen und dem reinen Kristallwachstum stehen nun die orientierten Aufwachsungen. In rein qualitativer Weise konnte die VOLMERsche Theorie für sie nur, aber in nach diesen Erörterungen voranzusehender Richtung, Aussagen machen. Zu erwarten ist beispielsweise, daß, soll ein Kristall auf einem anderen von sehr ähnlichen Gitterdimensionen aufwachsen, der Wert  $\sigma_{WK}$  in Gleichung (2) sehr klein sein wird. Die Keimbildungserleichterung wird demnach um so größer sein, je mehr

$$\sigma_{WH} \sim \sigma_{KH}.$$

Ein Minimum wird dann erreicht, wenn die analogen Richtungen beider Gitter einander parallel liegen! Die Theorie erwartet daher ein Herausheben derartiger Aufwachsstellungen in der Häufigkeit gegenüber allen anderen, deren Bildungsmöglichkeit jedoch stets auch gegeben bleibt, wenn auch unter viel kleinerem Arbeitsgewinn. Das ist die thermodynamische Begründung für das Auftreten der regelmäßigen Verwachsungen. Qualitativ ist auch das Bestehen eines „Toleranzintervalls“ in isomorphen Reihen sofort verständlich. Je näher sich zwei Strukturen stehen, um so mehr wird *et. par.* die Keimbildungsarbeit erniedrigt, der Abscheidungs Vorgang erleichtert. Die Ausscheidungsübersättigung ist also (STRANSKI, Teil I, S. 169!) um so niedriger, je näher einander die Strukturen stehen. Um so höher ist daher unter sonst gleichen Umständen die Wahrscheinlichkeit, somit die Häufigkeit einer Keiminduzierung mit regelmäßiger Anlagerung, je größer die Gitterähnlichkeit in den Grenzflächen.

Nach FREUNDLICH (vgl. 23\*) soll ein Parallelismus bestehen zwischen der Adsorbierbarkeit von Stoffen und der quantitativen Beeinflussung der Oberflächenspannung. Da die Ad-

sorption anorganischer Zusätze zu Elektrolytlösungen, zumal bei geringen Konzentrationen sich weit unterhalb des analytischen Nachweises hält, kamen R. MARC und W. WENK (101, 180) auf den Versuch, auf dem Weg über die Oberflächenspannung zu irgendwelchen Aussagen zu gelangen. Die Versuche hatten keine greifbaren Ergebnisse. Wenn überhaupt, dann ist der Einfluß zu gering, um praktisch nachweisbar zu sein.

A. JOHNSEN (I, 54) hat aus der beobachteten schlechten Benetzbarkeit von Karbonaten der Kalkspatreihe mit  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen gegenüber dem Kalkspat selbst auf geringere (schlechtere) Adsorbierbarkeit und damit größere Abweichung der fraglichen Gitterparameter und auf größere  $\sigma$ -Werte geschlossen!

Ein sehr eindringlicher „katalytischer“ Prozeß ist die durch die geschilderte Erniedrigung der Keimbildungsarbeit ermöglichte Bildung und zeitweise Stabilisierung metastabiler Kristallarten, eine Erscheinung, die zugleich im Dreidimensionalen in der „erzwungenen Isodimorphie“ ihr vollständiges Analogon findet. Ein schönes Beispiel ist die bekannte Aufwachsung von  $\text{NaBr}$  auf  $\text{PbS}$ ; mit ihr beschäftigten sich I. N. STRANSKI und Gen. eingehender (vgl. I, 102, 103). Von diesem Salz ist unterhalb  $50,7^\circ\text{C}$  (für 1 atm) nur das Hydrat  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stabil; allerdings kann zuweilen, anscheinend gut bis etwa  $30^\circ\text{C}$  herunter, aus stark übersättigter Lösung das anhydre Salz in Würfeln erhalten werden, auch ohne daß  $\text{PbS}$  zugegen wäre. Wenn auch des weiteren nach den Versuchsdaten nicht einmal eine besondere Bevorzugung des „isomorphen“  $\text{PbS}$  gegenüber einigen anderen kristallinen Unterlagen (Rutil, Zinkblende) bezüglich der Bildung der metastabilen Phase an sich heraustritt, so schien doch aber dabei wenigstens zu erkennen zu sein, daß  $\text{PbS}$ , abgesehen von seiner orientierenden Wirkung, diese Ausscheidung vergleichsweise noch bei viel tieferen Temperaturen gelegentlich ermöglicht. Spätere Versuche von C. Z. MUTAFTSCHIEW (111) bekräftigten übrigens, daß nicht, wie man zunächst denken könnte, der Gang der Ausscheidungstemperatur für  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei verschiedenen Proben in Beziehung zur Korngröße des Materials steht. Vielmehr ist es der Gehalt an Beimengungen, der im Sinne der Anschauungen über die heterogene Katalyse (S. 387) dafür verantwortlich gemacht wird, indem er die Anzahl aktiver Stellen, die Zahl von Grenzlinien vermehrt. Wenn ebenso in manchen Versuchen auf  $\text{PbS}$  überhaupt keine orientierte Aufwachsung gelang, so wurde dies im gleichen Sinne als eine „Katalysatorvergiftung“ der betreffenden Proben gedeutet.

Andere hierhergehörige Beispiele sind die regelmäßigen Aufwachsungen der rhomboedrischen Modifikationen von  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaBrO}_3$  auf frischen Spaltflächen von Kalkspat (L. ROYER, a. a. O.) und die des rhomboedrischen  $\text{KNO}_3$  auf Glimmer.

Der Unterschied der beiden Typen von Verwachsungen, wie ihn SPANGENBERG-NEUHAUS angegeben haben, liegt nun offenbar in der Keimbildungsarbeit. Diese Energiemenge ist vergleichsweise geringer bei dem einfachen „Weiterbau“ im Falle der „Simultanebenen“ als bei der völligen Neuschaffung eines „Netzebenenkeims“ aus der Adsorptionsschicht. Man kann sagen, sie ist fast auf den Wert am artgleichen Kristall abgesunken ( $W \sim 0$ ). Wahrscheinlich ist die zweite Gruppe daher auch im ganzen seltener. Theoretisch ist zu erwarten, daß auch die Toleranzgrenzen hiervon nicht unberührt bleiben und daß sie bei der zweiten Gruppe enger gezogen sind. Natürlich darf man sie nur innerhalb des gleichen Bindungstypus dabei vergleichen. Das Erfahrungsmaterial reicht wohl noch nicht aus, um dies mit Sicherheit als bewiesen anzusehen. SPANGENBERG-NEUHAUS scheint es aber, als ob doch schon hinsichtlich des Winkels der maßgebenden Gitterlinien in den Verwachsungsebenen die zulässige Deformation sich in dem erwarteten Sinn bei der ersten Gruppe als größer zeige.

Daß im Mineralreich speziell die orientierten Verwachsungen nach „Simultanebenen“ vorherrschen, ist aus mehreren weiteren Ursachen wohl erklärlich. Einmal stellen die Strukturen mit Atombindung bzw. metallischer Bindung einen hohen Anteil aller vorkommenden. Für einen Teil von ihnen besteht an sich das STRANSKI-Problem nicht. Für die anderen und insbesondere für die Ionengitter läßt sich ferner noch das Folgende voraussehen. Möge auch an allen Flächen adsorbiert sein, so begünstigt doch fraglos die polare Adsorption an einatomig besetzten Netzebenen schon rein statistisch Keimbildung allein deshalb, weil auf allen anderen Ebenen, soll dort überhaupt Keimbildung zustandekommen, noch die äquivalente Adsorption eines geeigneten Partners gleichzeitig erfolgt sein muß. Vergleichsweise selten sind die Übergangsfälle, die als eine zweidimensionale Analogie mit Füllung vakanter Gitterorte (in der einen oder anderen Richtung) bezeichnet waren.

## 2. Keimwirkungskatalyse an Grenzflächen

Welches ist denn nun aber die Bedeutung der Adsorptionsschicht? In den bisherigen Betrachtungen trat sie völlig zurück. Ist bei der thermodynamischen Behandlung die bezeichnete Größe  $W$  als eine Aktivierungsenergie zu bezeichnen, die durch Schwankungen der freien Energie im metastabilen Gebiet aufgebracht werden muß, so spielt die Schicht dann die Rolle: Ist in der homogenen Phase draußen ein bestimmtes Volumelement erforderlich, das dafür hinsichtlich der Zahl der Teilchen und der Zeit der Zusammenlagerung von Teilchen ausreicht, so bringt die größere Dichte in der



Adsorptionsschicht eine Verkleinerung dieses Volum-Zeit-Elements. — Doch gilt dies mehr für die bewegliche A-Schicht der ursprünglichen Theorie, deren Bedeutung als für das Wachstum von Ionenkristallen stark zurücktretend bereits dargelegt wurde.

In der Festlegung adsorbierter Partikel in einer mit dem gesteigerten „Spezifischen“ der Adsorption zunehmend auf tretenden Lokalisation im „starren Film“ möchten wir aber gegenüber der bisherigen „Keimbildungskatalyse“ — es liegt dies folgerichtig im Sinne der auf die Bedeutung der ersten molekularen Anlagerungsschritte auch Wert legenden Theorie — eine „Keimwirkungskatalyse“ sehen, um mit VOLMERS eigenen Worten zu sprechen. Das ist das eigentliche katalytische Wirken einer kristallinen Grenzfläche, das der vorher abgeleiteten Auffassung vom „Spezifischen“ der Adsorption entspricht. K. SPANGENBERG (13\*) hob hervor, daß, „sobald erst eine genügend große Verweilzeit der Bausteine der ersten Schritte gegeben ist“, die Stabilisierung der Netzebenenkeime ja auch eine fast unmittelbare Folge sein werde. Auch bedürfen wir, wie nun mehrfach betont, für alle nicht vollständigen Flächen anderer Ansätze.

In diesem letzten und tiefsten Sinne dürfen wir den vollkommenen Parallelismus der nur für das Kristallwachstum abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten (Teil I) und der in der Adsorptionschemie erarbeiteten Ergebnisse dahin zusammenfassen, daß wir die Adsorption, ganz im Sinne MARCS und HABERS, als den ersten Schritt des Kristallwachstums auffassen. Kristallwachstum in jeder Form ist so ein Spezialfall heterogener Katalyse. Die nach der Methode von KOSSEL-STRANSKI zu errechnenden Anlagerungsenergien sind ein direktes Maß für die Adsorbierbarkeit arteigener Partikel an den betreffenden Oberflächenstellen, für fremde Partikel („Fremdbausteine“) entsprechen ihnen molekulare Adsorptionswärmen. Über die von der Theorie an wenigen vereinfachten Modellen bearbeiteten Fälle hinaus sind die Gesichtspunkte über relatives Maß und Art der wirkenden Kräfte von Bedeutung, wie wir sie u. a. den Überlegungen von DE BOER (S. 361ff.) verdanken.

Hier wie dort handelt es sich an der Grenzfläche nun um Elementarprozesse. Solche geschehen aus Lösungen bei Konzentrationen auch unterhalb des Löslichkeitsprodukts der betreffenden Adsorptionsverbindungen. In diesem Sinne kann unter solchen Umständen, entgegen dem Massenwirkungsgesetz, eine „Anreicherung“ von Partikeln durch Adsorption stattfinden, die von größter praktischer Bedeutung ist (vgl. auch Teil III). Diese Adsorption ist eine spezifische. Eine nicht vollständige Formulierung dieser Tatsache und ihrer kristallchemischen Grundlagen war der HAHNSCHE Fällungssatz. Wir werden später eine Erweiterung



vornehmen (vgl. schon (147, 148)). Chemisch-analytisch konnte das nicht erwiesen werden. Die Auffindung war der radioaktiven Arbeitsmethodik vorbehalten.

Zufällige Energieschwankungen können wohl auch einmal ohne alle genannten Voraussetzungen ein adsorptives Festhalten irgendwelcher anderen fremden Partikel mit möglicher späterer Einschließung im wachsenden Adsorbens herbeiführen. Aber immer wird deren Anzahl verschwindend gering sein gegenüber der „erlaubter“, spezifisch adsorbierter, so daß diese spezifische Adsorption Sinn und Bedeutung nicht verliert.

In neuester Zeit hat insbesondere C. W. BUNN (24) einen ähnlichen wie den hier gewonnenen Standpunkt eingenommen<sup>1)</sup>. Adsorption findet zwar nach ihm „überall“ statt, doch befindet er sie in dem Sinne als strukturabhängig, als sie nur dort „stark“ ist, wo die strukturellen Vorbedingungen für regelmäßige Verwachsungen gegeben sind, anderenfalls soll sie nur schwach sein. Die nur im ersten Fall entstehenden „adsorption bodies“ bringt er in engsten Zusammenhang mit Mischkristallen; es sind „instabile Mischkristalle“, und die regelmäßigen Verwachsungen nur „adsorbed layers which has been developed up to visible size“. Letzteres ist richtig. Dennoch möchten wir die anderen Gedanken und Formulierungen nicht in allem gutheißen. Sie leisten der Anschauung Vorschub, als ob alle Adsorptionsschichten imstande sein müßten, zu orientiert angelagerten Kristallen auszuwachsen.

Das ist nicht der Fall. Der Satz ist nicht umkehrbar. Es ist nicht so, wie auch SHEARER<sup>2)</sup> einmal meinte, der mit der Orientierung der bekannten Langkettenmoleküle an Grenzflächen sich beschäftigte, daß schon jede derartige Orientierung der „Beginn einer Kristallisation“ sei. Man braucht nur an die zweifellose Adsorption von Wasserdipolen an Grenzflächen von Salzkristallen zu denken, um zu erkennen, daß dies über das Ziel hinausschießt. Bewußt war vorher der Begriff „Adsorptionsverbindung“ auch, wie man wohl bemerkt hat, so weit gefaßt, um alle Möglichkeiten umfassen zu können, ohne doch für alle Stufen eine gesonderte Bezeichnungsweise einführen zu müssen. Vielleicht läßt sich das noch verbessern. In diesem ersten Versuch einer Orientierung auf dem Gebiet genügte es. Auch für das Folgende können hier nur in großen Zügen Hinweise gegeben werden.

So muß man dann auch nicht gleich den etwas voreiligen Schluß ziehen wie SLOAT und MENZIES (a. a. O.), in der Erzielung orientierter Aufwachsungen des kristallisierten Fremdstoffs auf der in ihrem

<sup>1)</sup> Vgl. auch C. FRONDEL (46).

<sup>2)</sup> Trans. Farad. Soc. **22**, 465; 1926.

Wachstum untersuchten Substanz das Kriterium für die Trachtbeeinflussung auf Grund orientierter Adsorption zu sehen. Die Genannten versuchten z. B. vergeblich, Harnstoff und Formamid (bei geeigneter Außentemperatur) auf Oktaederflächen von Steinsalz, selbst aus formamidhaltiger Lösung gezüchtet, zum gesetzmäßigen Aufwachsen zu bringen<sup>1)</sup>. Daher geht also nach ihnen diese bekannte Trachtänderung des Salzes nicht, wie eine verbreitete Anschauung sonst lehrt, auf die Adsorption dieser beiden Lösungsgenossen auf (111) zurück.

Die Auffassung der Entstehung der orientierten Aufwachsungen unter dem Gesichtspunkt der Adsorption kann zu der Vorstellung führen, daß eine Beziehung zwischen Gitterdimensionen (im Sinne der Vergleichbarkeit für orientierte Verwachsungen) und Adsorption quantitativ bestehe. C. A. SLOAT und A. W. C. MENZIES (153) prüften dies durch Versuche in der „isomorphen“ Gruppe PbS-Alkalihalogenide mit angemessenen Gitterdimensionen, dann aber auch weiter für den CsCl-Typus gegenüber PbS, wo  $\frac{a}{2} : 3$  als  $d_{An-Kr}$  zur Maßzahl genommen wurde<sup>2)</sup>. Das Verfahren war so, daß  $1_{100}$  molare Lösungen im Thermostaten (25° C) mit PbSO<sub>4</sub> und PbS zur Sättigung angesetzt und dann je 20 ccm einer solchen Lösung mit 15 g trockenen Bleisulfids in versiegelten Röhrchen 10 Stunden im Thermostaten geschüttelt wurden; nach dem Absetzen wurde die Konzentrationsänderung in der klaren Lösung nach der Leitfähigkeitsmethode festgestellt. Die erhaltenen Zahlen ergaben für die eingangs formulierte Vorstellung keine direkte Stütze. Doch zeigte sich wieder deutlich die Antibasie zwischen Adsorbierbarkeit und Löslichkeit. Wir können dem eigenen Verzicht der Forscher nicht so ganz beipflichten. Jedenfalls entmutigen die Versuchsergebnisse unseres Erachtens nicht, die Wiederholung einer solchen Prüfung an anderen Substanzen als lohnend zu versuchen. Einmal sind doch die beiden Typen kaum miteinander zu vergleichen. Auch ist die ungleiche Hydratation — wir erinnern daran, daß die leicht löslichen Bromide im Temperaturbereich der Versuche überhaupt keine stabilen anhydren Salze liefern — ein weiteres Hindernis für einen Vergleich. Versuche im Dampfraum wären da wohl ergiebiger. Schließlich sind die gegebenen Zahlen nicht einmal so eindeutig negativ innerhalb der einzelnen Gruppen. Der Vergleich von NH<sub>4</sub>Br und CsCl gibt das, was die Theorie erwartet. In der Reihe vom NaCl-Typ sieht man eine gewisse Ver-

<sup>1)</sup> Vgl. aber schon BUNN (24).

<sup>2)</sup> Diese Wahl ist falsch. Wegen der S. 331 beschriebenen Aufwachsung von Salzen des CsCl-Typus auf (001) von PbS — das verwendete Pulver darf als von Spaltflächen begrenzt angesehen werden! — hat man a : 2 zu nehmen.

schiebung der Adsorption, die einen besonderen Grund haben könnte (? Hydratation): jedenfalls aber liegt hier ein Maximum in der Mitte der Reihe!

### 3. Aktive Stellen in ihrer besonderen Auswirkung

Nachdem die eingehende, vor kurzem erst erfolgte öffentliche Diskussion in der Zeitschrift für Kristallographie (31\*) gezeigt hat, daß über den vom idealen Gitterbau der Idealkristalltheorie abweichenden Aufbau der „Realkristalle“ noch keine Einheitlichkeit der Anschauungen, keine Abklärung zu erzielen ist, beschränken wir uns darauf, auf die S. 391 eingeführten „Kristallbaufehler“ von A. SMEKAL kurz einzugehen. SMEKAL hat nicht nur die Terminologie dieser Gebilde, in deren Verhandensein und Verteilungszustand jene Unterschiede begründet liegen sollen, sondern auch die Auffassung über ihr wahres Wesen den Fortschritten der Erkenntnis immer aufs neue anzupassen gewußt. Wir lassen dabei die Frage, ob „reine“ Realkristalle mit Baufehlern möglich sind, offen, da sie praktisch derzeit unprüfbar ist. Auch wenn man STRANSKIS Darstellung über den Wachstumsprozeß als „zu deterministisch“ ablehnt (KLEBER, Teil I, S. 158), führte doch am Idealkristall unseres Erachtens ein reales Durcheinander verschiedener Wachstumsschritte noch nicht zu „primären“ Inhomogenitäten.

Wir begnügen uns an dieser Stelle mit der Erfahrungstatsache, daß Fremdbausteine, aus irgendwelchen Gründen einmal eingeschlossen, „primäre Baufehler“ darstellen, die Ausgangspunkt für fortgesetzten weiteren fehlerhaften „Realkristallbau“ sind. Dies haben in einigen einfachen Fällen die zitierten Rechnungen von W. KLEBER (1, 58) wieder gezeigt. Die neuesten, sehr abstrakten Darlegungen von E. HERLINGER (62) besagen dasselbe, wenn man das einzige, dort völlig vermiedene Wörtchen „Fremdbaustein“ einführt. HERLINGERS Entwicklung führt auf ein mögliches Modell, das, vergrößert, der „lineage structure“ von M. J. BUEGER (31\*) entspricht.

Ein spezielles Verteilungsmodell hat SMEKAL nicht entworfen. Das kann auch nicht geschehen, da der Einbau dieser Stellen nur in einer „statistischen Verteilung“ oder „Ordnung“ nach den Wachstumsflächen bei der Kristallentstehung angenommen ist, worunter wir uns nichts die Erkenntnis Förderndes vorzustellen vermögen (es sei denn, was natürlich nicht beabsichtigt ist, trivial gemeint!).

Daß und wie gewisse Eigenschaften der Kristalle von diesen Kristallbaufehlern nach Art und Verteilung abhängen und somit „strukturempfindliche“ sind, hat SMEKAL mit seiner Schule bereits überzeugend dargetan (vgl. nur (12\*). Wir haben später, wo dieser Fremdstoffeinbau selbst unter einem bestimmten Gesichtswinkel





geringeren Keimen isomorpher Salze dieser Reihe  $ABX_4$  (vgl. I, 84), aber dennoch nicht die „couche continue“ vorhanden, von der G. FRIEDEL (24\*) spricht<sup>1)</sup>.

Die Wirkung von Störstellen kann im Sinne alles dessen, was hier abgeleitet wurde, nur so aufgefaßt werden, daß sie eben Stellen erhöhter katalytischer Befähigung auf Grund einer erhöhten Anlagerungsenergie an ihnen sind. Ferner können alle experimentellen Ermittlungen über die Toleranzintervalle doch völlig ohne die Beeinflussung eines derartigen neuen Agens verstanden werden.

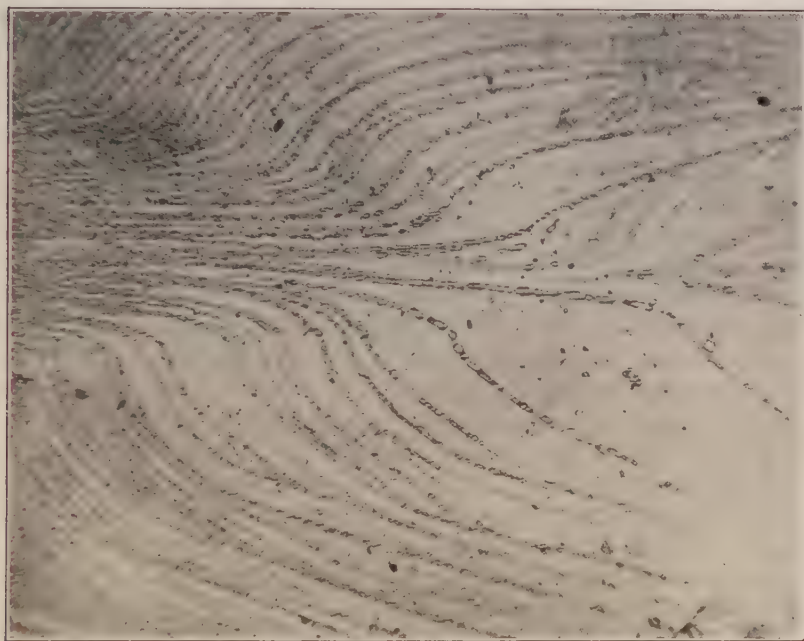


Abb. 18. „Kanteninduktion“ bei einer regelmäßigen Aufwachsung von  $RbClO_4$  auf (001) von  $BaSO_4$ . (Phot. SEIFERT.)

Was schließlich das Verhältnis der katalytischen Fähigkeit dieser verstreuten Störstellen an „Fremdbausteinen“ zu den anderen der Kristallart eigenen anbetrifft, so zeigten schon einige Rechnungen für einfache Fälle von W. KLEBER (I, 58), daß häufig die Störstellenenergie weniger erhöht gegenüber der mittleren Anlagerungsenergie ist als die an Kanten, so daß diese Stellen also mit den letzteren

<sup>1)</sup> Von einer „Sammelkristallisation“ (RINNE) auch bei einer derartigen Aufwachsung und bei dem Auswachsen zu völlig umwachsenden, kontinuierlichen Schichten zu sprechen, entbehrt wohl jeglicher Begründung.

nicht konkurrieren können. Eben dies zeigt unsere Aufnahme als Muster für eine Unzahl derartiger Erfahrungen. Erst wo wie auf frischen Glimmerspaltflächen über große Bereiche derartige grobe, sichtbare aktive Stellen nicht vorhanden sind, beobachtet man eine mehr statistische Verteilung aufgewachsener Kriställchen orientiert angelagerter Substanzen. Will man auch dann nicht noch, wie immerhin unsere Darlegung des Spaltvorgangs an Glimmer nahelegte, entsprechende nur submikroskopische aktive Stellen nach Art von Stufen und Konkavitäten annehmen, so mögen nun in der Tat die SMEKALSchen Stellen ihre Rolle antreten und die ihnen zugeschriebene Bedeutung z. T. in unserem obigen Sinne bekommen. Man braucht demnach den voreiligen Schluß, daß solche von SMEKAL angenommene Stellen in statistischer Verteilung auf den Flächen gar nicht vorhanden sind, keineswegs zu ziehen!

Auch STRANSKI hatte sich die Frage vorgelegt, ob seine Überlegungen irgendwie durch den Übergang vom Ideal- zum Realkristall SMEKALScher oder anderer Prägung geändert oder hinfällig würden. Er fand, daß dies nicht der Fall ist, ohne allerdings in die Erörterung von Einzelheiten einzutreten. Die Rechnungen von KLEBER haben ja eine solche Lücke z. T. ausgefüllt.

Selbst wenn also ein Realkristallbau, wie ihn SMEKAL vorschlägt, völlig sichergestellt wäre, so würde doch, um diese Überlegungen kurz in eine Folgerung zusammenzufassen, für unsere Zwecke die Berechtigung nicht entfallen, den Untersuchungen den Idealzustand zugrunde zu legen. Zu dem gleichen Ergebnis bekannte sich P. NIGGLI in seinem die schon genannten Diskussionen beendigenden Schlußwort.

Belege für eine bevorzugte Ecken- und Kanteninduktion bei der Aufwachsung von Kristallarten auf anderen sind auch aus dem Mineralreich in Fülle bekannt und jedem Mineralogen geläufig. Es erübrigt sich, einzelnes hier aufzuführen. Bringen wir aber beispielsweise nur einmal in Erinnerung, daß man auf Braunschat oder Dolomit, deren Kristalle oft sattelförmig gekrümmt sind, jüngere Kalkspäte öfters reihenweise auf den Kanten gruppiert findet (vgl. W. WITTEBORG (in 11\*), CL. FRONDEL (45)).

Beim Fortwachsen des Trägerkristalls, um das hier einmal kurz vorwegzunehmen, können derartige artfremde Anhäufungen, zumal wenn sie in submikroskopische bis gröbere Dimensionen hinaufsteigen, an diesen Anlagerungsörtern unter bestimmten Bedingungen erhalten bleiben, während einer gewissen Wachstumsperiode gar selbst wohl kontinuierlich fortgesetzt und dabei längs der Gratbahnen eingeschlossen werden, wobei sie diese naturgemäß zu mehr oder weniger verschwommenen Streifen verbreitern. Vielfältig sind solche Erscheinungen bekannt: wir kommen später hierauf noch näher zurück. Auf „selektive Adsorption“ muß das nicht notwendig zurückgeführt werden.

wie dies z. B. CL. FRONDEL (45) hinsichtlich derartiger Hämatitanhäufungen in Kalkspat von West Patterson, N. J. aussagt.

#### 4. Zur Kinetik des Auswachsens einer Adsorptionsschicht; Zustand der Kontaktschicht von Verwachsungen

Bedeutung haben die Vorstellungen von dem mehr oder weniger starren Adsorptionsfilm für die Kinetik der orientierten Keimbildung und somit auch für den Zustand dieser Grenz- oder Zwischenschicht bei den regelmäßigen Verwachsungen.

Eine Vorbedingung für eine nützliche Erörterung ist die Kenntnis der genauen Anlagerungsorte der adsorbierten Partikeln in der Schicht. Die Angaben hierüber sind trotz der grundsätzlich klaren Erörterungen von LANGMUIR, DE BOER und STRANSKI unvollständig: für heteropolare Gitter schon deswegen, weil man nur vollständige Flächen unter diesem Gesichtspunkt benutzte. Bleiben wir bei diesen vollständigen Flächen für die heteropolaren Kristalle (bzw. bei den an der Gleichgewichtsform möglichen bei denen von homöopolarer Bindung). Für sie alle gilt mit den früher bezeichneten Unterschieden für alle adsorbierten Teilchen entweder Anordnung über den Gitterteilchen der obersten Netzebene oder in anderen hochsymmetrischen Zwischenlagen über den Maschen dieses Netzes, jedenfalls in Hinblick auf das bei der Keimbildung dann entstehende Gitter mit einer bestimmten „Verzerrung“ der Anordnung, die sich sowohl auf Gitterlängen als auch Maschenwinkel bezieht, und damit einem etwas erhöhten Energieinhalt.

Wie entsteht aus dieser verzerrten Adsorptionsschicht ein Kristallkeim? Grundsätzlich kann es zwei Antworten geben; beide sind aus Überlegungen heraus erteilt worden, ohne daß eine bewußte experimentelle, direkte Prüfung stattgefunden hätte und auch wohl noch nicht möglich ist. Eine Anschauung ist die, daß der Trägerkristall sich die Netzebene des Aufwachsenden „durch Drücken und Dehnen auf die richtige Größe anpaßt“. Die andere Ansicht ist die, daß die zweidimensionale Keimbildung nach ihren Gesetzen abläuft oder der etwas vermittelnde Standpunkt, daß jene Anpassung doch nur auf eine kleine „Keimstelle“ beschränkt ist. Die in Teil I geschilderten STRANSKISCHEN Überlegungen zur diskreten Keimbildung in der A-Schicht lassen heute diese zweite Alternative für heteropolare Kristalle mindestens als das Wahrscheinlichere erscheinen. Denn diese Keimbildung findet danach ja, nur noch wenig beeinflusst von dem Trägergitter, eigentlich in der „zweiten Adsorptionsschicht“ statt. Der ersten Schicht käme dann nicht mehr die ihr vorher zugedachte Rolle zu, nur noch die der vermittelnden Orientierung für die Anlage des Keims darüber. Ob und wie weit nach der ersten, diskreten



Netzebenenkeimbildung die Vergrößerung eines solchen Keimes in die Breite unter Zusammenrücken der vorher nur adsorbierten Ionen auf die der Kristallart eigenen Gitterdimensionen ganz oder in Annäherung erfolgt, mag auch von der jeweiligen Parameterdifferenz abhängen. Je geringer diese ist, um so weniger wird ein solches Zusammenrücken *et. par.* erfolgen, da ja dann auch die adsorptive Bindung der Ionen an die polaren Partner in der Grenzebene des Trägerkristalls eine stärkere ist und um so leichter auch die Spannungen ertragen werden. Andererseits sind die auftretenden Spannungen um so größer, je weiter die Toleranz bereits ausgenutzt ist; um so eher mag ganz oder in Teilen eine Auslösung zu erwarten sein.

Aus dem gegenseitigen „Haften“, verglichen mit der Kohäsion der reinen Kristallarten, sind diesbezüglich auch Schlüsse gezogen worden, wiewohl die Beobachtungen hierüber bisher naturgemäß nur qualitativ und unexakt sind. L. ROYER behauptete (a. a. O. S. 146), daß das Kohäsionsvermögen bei einer Verwachsung ebenso wie bei manchen Zwillingen, entgegen vielleicht der Erwartung in Anbetracht der Gleichheit bindender Kräfte, deutlich geringer sei als das in den reinen Kristallen. Er wiederholte damit Beobachtung und Schluß von M. VOLMER (I, 121), daß die Verwachsungsteilhaber überhaupt nur in einem sehr kleinen „Kontaktbezirk“ miteinander in Berührung seien und daß die aufgewachsene Kristallart sich von diesem Keimbezirk aus ohne Beeinflussung durch die Unterlage über diese hinweg ausbreite. VOLMER hatte die Hemmung eines Breitenwachstums unter Kontakt wiederum mit Zunahme der spezifischen Grenzflächenenergie begründet. Diese Anschauung soll unterstützt sein durch die Beobachtung, daß der Zusammenhang bei einer Verwachsung um so fester werde, je ähnlicher einander die koinzidierenden Netze gefunden werden, und sich damit dem Grenzfall der idealen Kristallkohäsion annähere, wie er etwa auch schon bei einem Schichtkristall einer Mischungsreihe erreicht sei.

Als einen solchen Kontaktbezirk hatten früher auch schon R. und N. GROSS (54) dasjenige Flächenstück in der Verwachsungsebene bezeichnet, in dem „alle positiven Gitterpartikel des einen im Gebiete negativen Potentials vom anderen Gitter liegen“. Mit der Toleranz hängt diese Fläche naturgemäß so zusammen, daß sie um so größer wird, je kleiner die Differenz der maßgebenden Gitterparameter ist, womit die Verwachsung um so „wahrscheinlicher“ wird. Allerdings ermöglichte das bekannte Material im Falle der von R. und N. GROSS geprüften Beziehungen des Kupferkieses zu den mit ihm verwachsenden sulfidischen Mineralien noch keine eindeutige Entscheidung.

In dieser Hinsicht scheinen übrigens K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS, ebenso J. W. GRUNER (a. a. O.) schon jetzt anzunehmen, daß auch die oberste Netzebene des Träggitters, wenigstens der Simultan-



ebene, infolge der Verwachsung gewisse Verzerrungen auf sich zu nehmen hat, daß somit die Struktur der beiden Gittern gemeinsamen Ebene dann „eine Resultante der von beiden Komponentengittern ausgehenden Kräfte“ darstellt, wie bei einer echten Mischkristallbildung im Dreidimensionalen. Für syngenetische Einschlüsse ist dies ohne weiteres zuzugeben. Ein anderes Beispiel sind die Grenzebenen in den schichtenartig aufgebauten Doppelsalzen mit verschiedenartigem Anion (H. SEIFERT, vgl. Teil III) deren Wachstum sogar nicht anders als von einem derartigen Doppelkeim wie bei Zwillingen von einem „Zwillingskeim“ ausgehend vorzustellen ist. Aber auch für epigene-tische Aufwachsungen ist es im Einklang mit den Berechnungen von LENNARD-JONES<sup>1)</sup> über die Änderungen der Gitterdimensionen an Grenzen theoretisch vorauszusehen. Überhaupt scheint für diesen Verwachsungstypus Auftreten und Bestehenbleiben einer kristallographisch gesetzmäßig verzerrten Kontaktschicht charakteristisch. Gewisse der obigen Betrachtungen werden dann hier gegenstandslos.

L. ROYER hatte schließlich noch die Frage aufgeworfen, in welchem Abstand von der Grenzebene des Trägerkristalls die erste Netzebene der anderen Kristallart zur Ausbildung gelange, ob im Abstand  $d_1$  der ersten oder  $d_2$  der zweiten Kristallart oder einem Zwischenwert beider. Um hierauf eine Antwort geben zu können, müssen erst bestimmte Annahmen über einen vorliegenden Fall gemacht werden. Soweit es sich beiderseits um Ionengitter handelt, ist an die STRANSKISCHEN Darlegungen anzuknüpfen (Teil I, B II 3). Sind in diesem Sinne die Ionen  $Kt'$ ,  $An'$  über  $Kt''$ ,  $An''$  stärker in der ersten Adsorptionsschicht gebunden als über dem arteigenen Kristall, so ist eben der Netzebenenabstand kleiner als in diesem; wenn umgekehrt  $Kt''$ ,  $An''$  an  $Kt'$ ,  $An'$  schwächer als an ihrem arteigenen Kristall gebunden sind, so ist der Abstand kleiner als dessen Parameter usw.

Da nach den Strukturbestimmungen Cyanit, wenn Staurolith auf ihm „aufwächst“, gewissermaßen „weiterwächst“, nur unter Einschaltung von Lamellen einer eisenhydroxydischen Komponente, so ist zu verstehen, daß der Kontakt dieser beiden miteinander verwachsenen Mineralarten ein besonders inniger und geradezu so idealer ist wie die Kohäsion im reinen Kristall. CARDOSO (25) hebt dies ausdrücklich hervor: bei dem Versuch, beide mechanisch sauber zu trennen, „die Verwachsungsfläche freizulegen“, wurden eher Spaltlamellen von Cyanit als die saubere Trennung erzielt. Fast immer blieb etwas Cyanit auf Staurolith zurück. Auch die innigen Um-, Ein- und teilweisen Durchwachsungen, die O. MÜGGE a. a. O. erwähnte, dürften hieraus leicht verständlich sein.

<sup>1)</sup> Vgl. S. 352; siehe auch Z. Krist. A 75, 215; 1930.

Allgemein dürfte eine hohe Kohäsion dort zu erwarten sein, wo „Simultanebenen“ die Verwachsung vermitteln. Exakte vergleichende Untersuchungen sind eine nützliche Aufgabe für die Zukunft. Insbesondere könnte die Brauchbarkeit der entwickelten Vorstellungen bis zu einem gewissen Grade geprüft werden durch weitere, aber exakte Kontaktstudien bei isomorphen Reihen, in denen mit Annäherung an die Grenzen empirischer Toleranzintervalle das gegenseitige Haften schlechter werden sollte.

Einer besonderen Betrachtung wert erscheinen noch diejenigen Fälle von Keiminduktion, in denen nach dem statischen Bilde der Verwachsungsgeometrie nur das Teilnetz einer Ionenart bestimmend erscheint, etwa wie der Fall der Abb. 4,  $\text{NH}_4\text{Br}$  auf  $\text{NaCl}$ . Vom Standpunkt der Ionenadsorption erscheint es ausgeschlossen, daß sich in erster Schicht nicht nebeneinander sowohl Anionen als auch Kationen angelagert finden sollten. Die Adsorptionsschicht wird hier ein sehr viel unruhigeres Gepräge haben. Die Ionengrößen gestatten nicht diejenige nachbarliche Anordnung wie im drunterliegenden Trägergitter. Statistisch ungeordnete Adsorption beider Ionen, Inselbildung neben Einzelionen-anlagerung muß hier angenommen werden; die Inseln werden gebildet von Ionen gleicher Ladung, teils der einen, teils der anderen, angeordnet nach der dargebotenen kleinsten Masche des Trägers, jedoch ohne Zentrierung durch das polare Ion. Das ist aber gerade das, dessen ein wachstumsfähiger Keim von  $\text{NH}_4\text{Br}$  bedarf. Die Keimbildung an einer solchen Insel scheint bevorzugt erleichtert. Der seitliche Ausbau des Keims verläuft im Sinne STRANSKIS gewiß schon ziemlich kompliziert, da es sich hier ja nicht um eine Grundfläche mit schachbrettartiger Struktur handelt. Jedenfalls aber können sich Keime aus zwei verschiedenartig aufgebauten Stellen der Adsorptionsschicht entwickeln.

Mit den „unvollständigen“ Flächen im Sinne STRANSKIS liegt der Fall schwieriger (vgl. hierzu auch die Kritik von P. NIGGLI (116)).

Behandelt man sie zunächst formal unabhängig vom STRANSKI-Problem in der altgewohnten Weise des Kristallographen, faßt sie also als ebene Flächen auf, so gilt hinsichtlich der Adsorption im allgemeinen das vorher Abgeleitete. Also werden z. B. Ionen oder Dipole über den polaren Ladungen, neutrale Moleküle mitten auf Gittermaschen angelagert anzusehen sein. So nahm es beispielsweise auch DE BOER (S. 366) für die Adsorption von Jod an vakuumsublimierten Schichten (111) vom Typus  $\text{CaF}_2$  an. Immerhin hielt er eine andere Möglichkeit, die Besetzung mit den polarisierten Jodmolekeln auf Lücke, für der Untersuchung wert. Es waren nur Gründe der Raumerfüllung und des Auftretens zu starker abstoßender Kräfte zwischen den so dicht gelagerten Dipolen, fast so dicht wie in einem Jodkristall, die ihn veranlaßten, diese Lagen als unwahrscheinlich

abzulehnen. I. LANGMUIR (90) äußerte sich bei einer gelegentlichen Diskussion dieses Falles im Grunde ebenso.

Geht man zu einer im Sinne der neuen Kristallwachstumstheorie folgerichtigen Behandlung dieser Flächen über, so sieht man das Folgende leicht ein, wozu man die Abb. 13 des Teils I zu Hilfe nehme. Die Stellen 2, 12, 13, 14 an einem heteropolaren Kristall vom NaCl-Typus, als Muster für alle gleichgelagerten Fälle, sind gute Darsteller für die an solchen Flächen auftretenden Konkavitäten molekularer Größenordnung. Es ist abzuleiten, daß alle diese Örter eine kleinere Anlagerungsenergie als am halben Kristall besitzen. Sie sind daher im Gleichgewicht sämtlich unbesetzt, sofern der Kristall sich in Berührung mit seiner gesättigten Mutterlauge befindet. Bei der geringsten Übersättigung aber heilen sie zuerst aus, d. h. werden die konkaven Ecken und Kanten zuerst besetzt vor den konvexen; das zeigen etwa die hinsichtlich der betreffenden Energiemengen symbolisch gemeinten Ungleichungen  $2 > 4$ ,  $12 > 4$ ,  $14 > 6$  usw. Stufenhöhe und -breite läßt übrigens diese Unterschiede absinken: man vergleiche  $5 > 13$ ,  $2 > 12$ .

Die folgerichtige Anwendung dieser Erkenntnisse auf die Adsorption artfremder Partikel scheint noch nicht durchgeführt. Es dürfte grundsätzlich das folgende Ergebnis ableitbar sein.

Soll auf Grund der katalytischen Wirkung der Grenzfläche Adsorption artgleicher Bausteine auch im Gleichgewicht beobachtbar sein, so kommen dafür nur die Störstellen „am halben Kristall“ von der Lage 3 der zitierten Abbildung in Frage. Wenn KOLTHOFF (vgl. S. 384) sagt, wahre Adsorption fände nur an aktiven Stellen statt, so ist das die außerordentlich konsequente Übertragung dieses vorigen Satzes auf die Fremdionenadsorption für alle Konzentrationszustände unterhalb deren Sättigung im Außenraum. Sollen bei steigender Konzentration adsorptionsfähiger Partikel, auch schon vor deren Sättigung, auch andere Örter schließlich notgedrungen „im Mittel besetzt“ gehalten sein, so ist die Reihenfolge die aus den früheren Anlagerungsarbeiten folgende. Das bedeutet, daß nicht eine ganz einfach zu übersehende Bevorzugung einer oder der anderen Sorte in Erscheinung tritt, sondern daß sehr in Abhängigkeit von der jeweiligen Konfiguration der Subindividuen nach Höhe und Breite Örter halb konkaven, halb konvexen Charakters besetzt werden. Ecken und Kanten sind da auch unterschiedlich; das letzte sind jedenfalls Örter an langen konvexen Kanten. Da aber bei Subindividuen molekularer Größenordnung die Anlagerungsenergien sich, wie auch STRANSKI einmal bemerkt, nur wenig verschieden ergeben, so spielen die an Zahl viel selteneren Eckenpunkte z. B. der viel größeren Zahl anderer gegenüber keine Rolle.

Außer der Konfiguration des jeweiligen Subindividuenfeldes spielen nun aber praktisch auch die Raumbeanspruchung und die Gestalt der Fremdstoffpartikel eine wichtige Rolle. Nur für den Gitterionen in diesen Eigenschaften ähnliche ist die genauere Übersicht schwer. Große langgestreckte Dipole werden vorzugsweise über den konvexen Kanten oder gar Ecken angeheftet sein. Sollten die rillenartigen Vertiefungen zwischen Subindividuen zu schmal und die Abstoßung gleich geladener Ränder dieser Rillen entsprechend zu groß sein, so ist sogar der Fall denkbar, daß keinerlei Adsorption auf diesem Gitterfeld erfolgt! Neutrale Partikel wiederum können zu groß sein, als daß sie in die Konkavitäten Eingang finden. Sie mögen auf halbem Wege über ihnen, sie blockierend und verdeckend, angelagert bleiben, auf diese Weise molekulare Hohlräume schaffend. Der mögliche Ausbau solcher Adsorptionsschichten zu Kristallen dürfte sich in einem verhältnismäßig lockeren Haften auswirken.

Die weiteren Folgerungen einer Wachstumstheorie, die Frage der Erhaltung von Subindividuen, relative Veränderungen ihrer Größe und Gestalt, Vergrößerungserscheinungen, interessieren uns hier nicht, wo es uns nur auf die ersten Entwicklungsstadien und den davon abhängigen Zustand der späteren Kontakt- oder Zwischenschicht allein ankommt.

In engem Zusammenhang mit diesen Fragen stehen die gesetzmäßig orientierten Krusten von Umwandlungs-, sonderlich Oxydationsprodukten von Metallen, die auf solche bekanntlich sogar eine korrosionsschützende Wirkung ausüben. Man beobachtet bei diesen dünnen, nur mit Elektronenbeugungsaufnahmen angreifbaren Filmen allerdings strukturelle Besonderheiten, die wieder gewissen Zwangszuständen entsprechen, die hinsichtlich des strukturellen Charakters der Kontaktschicht für diese Bindungsarten gleich charakteristisch erscheinen wie für die „Simultanebenen“ der Verwachsung bei heteropolaren Gittern. Während die Strukturen von Zink bzw. Zinkoxyd die folgenden Gitterdaten besitzen,

$$\text{Zn} : a_0 = 2,686 \pm 0,002 \text{ \AA}, \frac{c_0^{(1)}}{a_0} = 1,86$$

$$\text{ZnO} : a_0' = 3,220 \text{ \AA}, \frac{c_0'^{(1)}}{a_0'} = 1,608$$

ergibt die Materie dieses dünnen orientierten Films eine „pseudomorphe“ Form von Zinkoxyd (G. J. FINCH und A. G. QUARRELL (43)) mit

$$\text{ZnO} : a_0'' = 2,686 \pm 0,002 \text{ \AA}, \frac{c_0''^{(1)}}{a_0''} = 2,56.$$

<sup>1)</sup> Im Original steht c statt  $\frac{c}{a}$ . Die Zahlen der Verf. weichen auch etwas ab von denen des Strukturberichts.



Diese Erscheinung hat zur Begriffsbestimmung des „basal plane pseudomorphism“ geführt. Solche Filme entstehen bei Oxydation unter Zimmertemperatur. Erhitzen läßt sie in normales Zink übergehen: dann entsteht eine anscheinend mehr oder weniger unorientierte kristalline Schicht, die aber innen am Zink noch durch eine frisch gebildete Schicht dieses abnormen Zustandes gebunden scheint. Der Korrosionsschutz wird begründet mit der äußerst dicken Packung der Atome in dieser Schicht. — Ähnliche Erscheinungen zeigt MgO auf Mg.

R. F. MEHL und Mitarb. (105) konnten derartige Oxydfilme sogar röntgenographisch auf ihre Beziehungen zum unterliegenden metallischen Trägergitter untersuchen. Für die thermische Bildung von FeO auf Fe fanden sie

$$(001)_{\text{FeO}} // (001)_{\text{Fe}}, [110]_{\text{FeO}} // [100]_{\text{Fe}},$$

wobei das  $\alpha$ -Eisen die Gitterkonstante  $a_0 = 2,86 \text{ \AA}$  hat und für FeO (vom NaCl-Typus)  $d_{110} = 2,99 \text{ \AA}$  angegeben wird. Die Forscher stellten sich vor, daß die raumzentrierte Elementarzelle des Eisens durch die Sauerstoffaufnahme ausgedehnt und so in eine „raumzentrierte tetragonale Zelle mit einem Achsenverhältnis von 1,414“ übergeführt werde. Diese Annahme erscheint uns nach allen bisherigen Darlegungen höchst überflüssig, und wir stellen nur fest, daß die Struktur des FeO in der Übergangsschicht offenbar durch eine geringfügige Kontraktion eine gewisse Anpassung an das Metallgitter erfährt — für reines FeO wird bisher der Wert  $d_{110} = 3,03 \text{ \AA}$  angegeben. — Für die Oxydhaut von  $\text{Cu}_2\text{O}$  auf Cu fanden die Genannten das schon O. MÜGGE bekannte Gesetz (vgl. S. 432).

Eine gleiche Bedeutung für diese Frage besitzen die Ergebnisse von Aufdampfversuchen von Metallfilmen auf andere Metallstücke, die im Grunde nicht viel anders sind als die der LANGMUIRSchen Adsorption von Cäsium auf Wolfram (S. 358). In einem solchen Fall lieferte beispielsweise Aluminium auf Platin (G. J. FINCH und A. G. QUARRELL (43)) eine dünnste Schicht einer „Übergangsstruktur“, wie aus dem nachfolgenden Vergleich der Gitterdaten sich ergibt:

$$\begin{array}{ll} \text{Trägerkristall: Platin} & \Gamma_c' \text{ mit } a_0 = 3,91 \text{ \AA} \\ \text{aufgedampft: Aluminium} & \Gamma_c' \quad a_0 = 4,01 \text{ \AA} \\ \text{Übergangsschicht (Al)} & \left\{ \begin{array}{l} a_0' = 3,90 \text{ \AA} \\ \Gamma_t, \text{ flächenzentriert } c_0' = 4,02 \text{ \AA} \end{array} \right. \end{array}$$

Auch hier erübrigt sich die Annahme der Übergangsstruktur als gesonderter tetragonaler Phase vollständig. Als lehrreiche Tatsache bleibt die Kontraktion des aufgedampften Metalls in der Fläche: aus der Adsorptionsschicht ist unmittelbar der orientierte „Kristall“ hervorgegangen: in der Normalenrichtung zeigt er praktisch seine eigene Gitterkonstante.

Ähnliche Filme von Metallen auf anderen Metallen stellte G. NATTA (112) her. Bei der Größenordnung der Schichtdicke von  $10^{-6}$  cm ließen sich mit schnellen Elektronenstrahlen zur Strukturbestimmung geeignete, gute Beugungsdiagramme entwickeln. Nach der vorläufigen Mitteilung bestehen diese Filme stets aus Legierungen mit „anormalen Gitterkonstanten“. Zusammensetzung und Struktur sind außer von den Versuchsbedingungen vor allem von dem Verhältnis der Atomradien der Elemente abhängig. Ist das niedergeschlagene Metall von größerem Radius (Pt, Pd, Ag auf Cu), so ergeben sich Zwischenwerte der Gitterkonstanten; Erhitzen von 30—70 % Pt soll niedriger symmetrische Strukturen liefern. Besitzt demgegenüber das aufgewachsene Metall den kleineren Radius (Pt auf Ag), so erhält man praktisch die Gitterkonstante des Trägerkristalls; Altern oder Erhitzen ergibt dann aber kleinere Gitterkonstanten. Spätere Diffusion und Homogenisierung soll nach NATTAS Vorstellung diese zuweilen von einer Farbänderung begleitete Kontraktion und Umwandlung des instabilen Mischkristallgitters verursachen.

## 5. Weitere Betrachtungen zur Dynamik von Verwachsungen

G. FRIEDEL (24\*) hat einmal unter Hinweis auf die nematischen Phasen unter den flüssigen Kristallen, die auf fast beliebigen kristallinen Grenzflächen, darunter NaCl, ZnS, Glimmer, Kalk, sich nach den Untersuchungen von F. GRANDJEAN (52) orientieren, ausgesprochen, daß die bisher (Abschnitt A) formulierten geometrischen Bedingungen eher eine Einschränkung bedeuten und daß sie über die Ursache der regelmäßigen Verwachsungen nichts aussagten. So selbstverständlich dieser Hinweis erscheint, so notwendig ist er doch angesichts der in der Literatur verbreiteten Ausdrucksweise, daß, wenn nur derartige Gitteranalogien aufgezeigt sind, damit etwa die „Ursache“ angegeben sei. Das Erscheinungsbild verleitet dazu. Denn wenn man die „Induzierung“<sup>1)</sup> und Richtung eines Netzebenenkeims geometrisch am Trägerkristall in der geschilderten Weise vorgezeichnet sieht oder etwa einen gemeinsamen Gitterbaustein in analoger Anordnung, wie dies schon MÜGGE als für die Mineralwelt besonders häufig klar erkannte, vorfindet, der in diesem Bilde gewissermaßen als Ausgangsebene eines darauf weiterwachsenden Kristalls wirkt, so ist eine gewisse ursächliche Verknüpfung damit wohl gegeben. Aber das ist nur ein Bild, das in der Tat schnell bei anderen Tatsachen versagt. Die „Ursache“ sind wirkende Kräfte. Im Abschnitt B haben

<sup>1)</sup> O. MÜGGE (a. a. O.) merkte an, daß schon M. WEBSKY (1856) den Begriff der „Induktion“ verwendete, und zwar für die Auflagerung von Lamellen in Zwillingsstellung bei Quarz; MÜGGE selbst schlug statt „induzierend“ für den Sprachgebrauch das Wort „anregend“ vor.

wir daher Wesen und Auswirkungen der an kristallinen Grenzflächen wirkenden Kräfte an den unmittelbareren Erscheinungen der Adsorption studiert und deren heuristischen Wert für unsere Zwecke festgestellt. Wir haben den Ansatzpunkt in der These gefunden, daß die regelmäßigen Verwachsungen tatsächlich ausgewachsene derartige Adsorptionsschichten sind. Wir kehren zu den regelmäßigen Verwachsungen zurück, um an komplizierteren Erscheinungen hier die gewonnenen Anschauungen zu bekräftigen.

In diesem Sinne haben nach unserer Auffassung C. GOTTFRIED und E. HERLINGER (50) mit ihren Überlegungen die „statische“ Betrachtungsweise zwar verfeinert, aber die Fragestellung, um die es ihnen, wenn wir recht verstanden haben, auch zu tun war, nicht gefördert. Sie gingen von der an sich richtigen Überlegung aus, daß die allgemein gekennzeichneten geometrischen Bedingungen für gesetzmäßige Verwachsungen für irgend zwei Kristallarten sich mit genügender Annäherung stets, wenn auch meist erst für hoch indizierte Ebenen und Richtungen erfüllen lassen. Die regelmäßigen Verwachsungen sind aber vergleichsweise selten; wir haben bereits ermittelt, daß Verwachsungsrichtungen und -ebenen meist auch niedrig indiziert sind. Die Genannten suchten daher nach Zusatzforderungen für deren Zustandekommen. Sie untersuchten das elektrostatische Feld an der Grenzfläche heteropolarer Gitter und fanden, daß die sog. „Gitterträger“, das sind diejenigen Baugruppen mit den größten Elektronenhüllen und stärkster gegenseitiger Abstoßung unter ihresgleichen, den maßgebenden Einfluß ausüben. Regelmäßige Verwachsungen sind danach nur dann möglich, wenn die Gitterträger zweier Kristallarten ähnliche Wirkungsbereiche bei gleichem Bindungstypus und gleicher geometrischer Anordnung besitzen. Daß die Verwachsungsebenen in der Regel niedrig indiziert sind, erklärt sich dadurch, daß im allgemeinen einfache Kugelpackungen oder ähnliche einfache geometrische Strukturen für die Gitterträger vorliegen.

Wenn aber dann anschließend an solche Erörterungen gefolgert wird, daß als Verwachsungsrichtungen solche in Frage kommen, bei denen die Packung des Gitterträgers in dem einen Kristall sich in nahezu gleicher Weise im anderen fortsetzt, so ist das u. E. ein Trugschluß, zu dem die Anwendung des Prinzips der Kugelpackungen verleitet, ganz wie bei dem FRIEDELschen Postulat über die Zwillingsbildung. Es kommt dadurch wieder derjenige Gesichtspunkt herein, den man durch die ROYERSche Theorie auf Grund der Erfahrung gerade mit Recht beseitigt glaubte, nämlich der Gedanke, daß irgendwie die Gitterdimensionen außerhalb der Verwachsungsebene eine Rolle spielen. Wenn man experimentell etwas Derartiges vorfindet, so ist das nicht die Ursache, sondern eine Folge: man findet sie speziell dort häufiger vor, wo es sich um dichte Kugelpackungen



der Gitterträger handelt. So ist es auch in dem strukturell in so schöner und eindrucksvoller Weise klargestellten Paar Cyanit-Staurolith nach G. CARDOSO und E. SCHIEBOLD (140), das die GOTTFRIED-HERLINGER-schen Bedingungen geradezu ideal zu erfüllen scheint. In diesem Sinne muß auch ganz allgemein für die komplizierter aufgebauten silikatischen Strukturen die Auffassung von den Sauerstoff-Simultan-ebenen als Vermittlern der Verwachsung (vgl. S. 341) überhaupt allzu schematisch erscheinen.

Wir können daher unter diesem Gesichtspunkt den Versuchen, immer wieder den Gitterverhältnissen senkrecht zur Verwachsungsfläche eine Bedeutung einzuräumen, eine Berechtigung nicht zuerkennen, sofern die Verwachsung damit „erklärt“ werden soll. Die späteren Darlegungen in Kap. 6 sind nicht in Widerspruch mit diesem Standpunkt. Dort wird nichts gefordert als der Einfluß einer dünnen Grenzschicht des Trägergitters ( $\Delta$ -Schicht) auf die lokalen Feinheiten der Anlagerung. Um eine bestimmte Ebene in einem analogen Ebenensatz zweier verwachsener Strukturen wie etwa bei Pentlandit und Magnetkies (H. EHRENBURG (35), vgl. kritische Betrachtung schon in (11\*)) oder von  $\alpha$ -Kupferglanz und Bornit oder Covellin (W. KURZ (87))<sup>1)</sup> als wirkliche Verwachsungsfläche vor anderen auszuzeichnen, ist dann oft von einem „Kräfteausgleich“ auf Grund der Art und Verteilung der angrenzenden Ebenen gesprochen worden<sup>2)</sup>. Wenn es sich wie z. T. im ersten Beispiel um Aufwachsungen handelt, kann dem eine Bedeutung nicht zukommen. Betrifft es aber orientierte Einwachsungen von höchstwahrscheinlich oder sicher sekundärem Charakter, so hat man doch wohl an den Einfluß anderer Faktoren für die Wahl der Verwachsungsfläche zu denken. Es ist wohl eher eine Frage der Diffusionsmöglichkeiten im Mischkristallgitter, ob und wo sich ein erster Keim eines Entmischungsprodukts bildet. Auch in diesem Sinne ist der „Kräfteausgleich“ ein zu rohes Äquivalent für die komplizierte Kausalkette, die zu dem nur qualitativ zu beobachtenden Ergebnis führt.

Daß die reine Geometrie der Verwachsungsebenen die regelmäßigen Verwachsungen nicht allein beherrscht, wurde für die Gruppe der heteropolaren Kristalle bereits S. 332 an dem Mißlingen gewisser Aufwachsversuche festgestellt. Es zeigte sich eine Einschränkung insofern, als beim Aufeinanderdecken der gegenseitigen Netze von Ionengittern entgegengesetzte Polaritäten offenbar nicht aufeinander zu liegen kommen dürfen. Das fließt klar aus dem

<sup>1)</sup> Hier werden Netzebenenabstände bis  $\sim 30 \text{ \AA}$  längs der Normalen der Verwachsungsfläche miteinander verglichen!

<sup>2)</sup> EHRENBURG kam dabei sogar zu der von der üblichen Auffassung abweichenden Festsetzung einer Metall- statt einer Schwefelebene als der die Verwachsung vermittelnden „Simultanebene“.



Wesen der gitterbildenden Kräfte und speziell der an der Grenzfläche wirkenden „Restvalenzen“.

Die Struktur des Diamant besitzt in (111) ein trigonales Netz mit dem Parameter  $d = 2,51 \text{ \AA}$ . Das Salz KJ zeigt in der gleichen Fläche einionig besetzte Gitterebenen mit  $d = 5,02 \text{ \AA} \sim 2 \times 2,51 \text{ \AA}$ . Trotzdem war jeglicher Versuch, dieses Salz auf frischen Spaltflächen von Diamant zu orientierten Abscheidungen zu bringen, ohne Erfolg. Die gleiche Erfahrung macht man mit dem Paar gediegen Antimon-NaBr, für das sich analoge geometrische Beziehungen hinsichtlich der beiderseitigen 111-Fläche feststellen lassen; nicht anders ist es mit Hexamethylentetramin  $\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  gegenüber Glimmer oder KJ, mit  $\text{SnJ}_4$  gegenüber KCl. Ebenso hatte schon O. MÜGGE erkannt, daß beispielsweise, wiewohl durch paragenetische Beziehungen weitgehende Möglichkeit dazu geboten ist, dennoch nie Sauerstoffsalze und sulfidische Verbindungen samt Sulfosalzen im Mineralreich Verwachsungen miteinander eingehen.

Es ist alsbald von L. ROYER mit Recht der naheliegende Schluß gezogen worden, daß sich in diesen experimentellen Erfahrungen der Einfluß des Bindungszustandes kundtue. Alle aufgefundenen geometrischen Gesetzmäßigkeiten gelten dann zunächst nur soweit, als für die Verwachsungsteilhaber der gleiche Bindungszustand angenommen werden kann. Belege für die Gültigkeit bei anderen Bindungszuständen unter sich waren im gleichen Sinn früher gegeben.

Von Bedeutung für die lückenlose Erkennung aller Gesetzmäßigkeiten sind offenbar ganz besonders die interessanten Übergänge zwischen den ausgeprägten Typen des Bindungszustandes. Eingedenk solcher Möglichkeiten erscheint K. SPANGENBERG und A. NEUHAUS (a. a. O.) bemerkenswert, daß mit Bleiglanz orientiert verwachsen sowohl Ionengitter ( $\text{NaCl}$ -Typus,  $\text{PbCl}_2$ ) auf (100) als auch Atomgitter (Kupferkies, Fahlerz u. a.) nach (111) mit Schwefel-„Simultanebenen“. Hat also PbS einen Übergangscharakter in der Bindungsart? Zur Klärung dieser Frage sind nach den Genannten neue Versuche wünschenswert, indem etwa zu untersuchen wäre, wie typisch heteropolare Verbindungen auf (111) aufwachsen. Leider werden sich hier wie auch sonst oft experimentelle Schwierigkeiten ergeben. Für den Bleiglanz hatte übrigens P. NIGGLI mit seiner analytisch-statistischen Methode der kristallmorphologischen Untersuchung bereits erkannt, daß gegenüber dem NaCl die kürzesten Bindungslinien gleicher Bauteilchen  $[110]$  für die Zonenentwicklung von gleich großer bis größerer Bedeutung werden, wie die Richtungen  $[100]$  der Ionenketten mit dem kürzesten Abstand ungleichartiger Bausteine. Es läßt sich dies wie für Zinkblende mit dem Charakter der Bildungsmedien in Beziehung setzen. Wo das erste der Fall ist,

handelt es sich nach dieser Arbeitshypothese vermutlich um wesentliche Beteiligung von Komplexionen. Es ist weiter daran zu erinnern, daß überhaupt bei sulfidischen Erzen die Schwefelbindungsrichtungen die Hauptrolle spielen. Hier sind wir auch schon im anderen Bindungszustande.

L. ROYER (131) machte später Aufwuchsversuche mit organischen Substanzen. Er glaubte zunächst bestätigt zu sehen, daß solche, die man als Radikalionengitter auffassen darf, auf typisch heteropolaren anorganischen Kristallen, sofern die geometrischen Vorbedingungen erfüllt sind, einen positiven Ausfall des Experiments ergeben, die ein Molekülgitter besitzenden Substanzen dagegen trotzdem einen negativen. Als Beispiel der ersten Art wurden genannt Hydrochinon (eine von drei Modifikationen) auf Kalkspat und Salpeter, Thioharnstoff auf Blende. Ergebnislos waren Versuche mit Naphthalin, Anthrazen, Campher u. a. auf Steinsalz, Bleiglanz, Kalkspat, Glimmer. Die Deutung ROYERS ist jedoch so mißlich wie die erstaunliche Folgerung, die anschließend gezogen wurde:

Das Ergebnis glaubte ROYER insgesamt noch schärfer dahin formulieren zu können, und dies wurde a. a. O. eigens in einem kurzen Nachwort von G. FRIEDEL noch unterstrichen, daß überhaupt ionistische Bindung an sich vorhanden sein müsse, damit eine derartige Verwachsung zustande komme.

Wenig später konnte dann schon R. HOCART (64) an gleicher Stelle über erfolgreiche Aufwuchsversuche von  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  auf Muskovit berichten; er tat dies unter ausdrücklichem Hinweis auf die Erstmaligkeit der Beteiligung eines Molekülgitters. Die interessanten Einzelheiten der ungewöhnlich komplizierten Verwachsung müssen übergangen werden. Es ist möglich, daß eine eingehendere Bearbeitung noch mehr Licht auf die Problematik solcher Übergangsfälle wirft.

Bedeutsam für den Chemiker sind diese Verwachsungen aber in der Tat, wie ROYER ausführte, als ein neues physikalisches Mittel, den Bindungscharakter einer Kristallstruktur festzulegen. Infolge der erkannten Toleranzbedingungen läßt sich für eine solche Prüfung wohl immer ein passender Teilhaber ausfindig machen.

Nun zur Kritik der obigen Deutung ROYERS. Weder wird man allgemein sowohl dem Hydrochinon als dem Thioharnstoff ein Radikalionengitter zubilligen, noch besitzt Zinkblende ein heteropolares Gitter. Dagegen ist für die beiden genannten organischen Substanzen eine Anheftung durch Dipolbindung an kristallinen Grenzflächen möglich. Diese Verbindung wäre für die Theorie der regelmäßigen Verwachsungen bedeutungsvoll genug.

Die Struktur von Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{HO} \langle \bigcirc \rangle \text{OH}$  ist nicht genauer bekannt. Doch liegen die Benzolringe bei der frag-

lichen Modifikation mit ihren Ebenen vermutlich parallel der Basis (0001). Danach wäre verständlich, daß aus einer monomolekularen Adsorptionsschicht, durch Dipolbindung mit je einer (OH)-Gruppe an einem Anion des Trägergitters Kalkspat festgehalten, also mehr oder weniger genau senkrechter Stellung der Moleküle auf der Unterlage, ein Kristallkeim entstehen kann. — Daß die formalgeometrischen Bedingungen für das Gesetz

$$(10\bar{1}0)_H // (100)_K, [0001]_H // [100^*111]_K$$

erfüllt sind, zeigte schon ROYER: es gibt nur eine einzige Stellung, für die offenbar die kürzesten Ketten gleichgeladener Ionen von Bedeutung sind. Die Parameterdifferenz ist sehr gering. Wahrscheinlich ist auch nur deshalb eine solche Verwachsung möglich. Die Toleranz ist zu nur 0,7 % ausgenützt.

Das Gesetz der Aufwachsung für Thioharnstoff  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  auf Zinkblende lautet

$$(001)_{\text{Th}} // (110)_{\text{Z}}, [100]_{\text{Th}} // [001]_{\text{Z}}$$

mit den Netzen  $a_0 \times b_0 = 5,50 \times 7,68 (= 2 \times 3,84) \text{ \AA}^2 \sim a_0 \times d_{110} = 5,42 \times 3,83 \text{ \AA}^2$ . Soll eine Dipolanheftung in Frage kommen, so müßte sie wohl am Schwefelatom erfolgen. Das Molekül betätigt nach chemischer Erfahrung am Schwefel häufiger eine „Nebervalenz“. Der großen chemischen Affinität des S zum Zn kommt dies bei der Aufwachsung nur entgegen. Die Lage des Moleküls in der von R. W. G. WYCKOFF und R. B. COREY (184) entworfenen Struktur ist aber eine andere als die auf Grund einer Dipolanheftung nach dem angegebenen Gesetz zunächst wohl erwartete, so daß uns der Fall überhaupt noch nicht ganz geklärt scheint. Es sei denn, man dürfte folgendes annehmen: Die Dipolanheftung geschieht schräg zur Oberfläche so, daß man sich das S-Atom des Moleküls etwa an der Stelle festgelegt denkt, wo bei einfachem Weiterbau des Zinkblendegitters das S-Atom des Komplexes  $[\text{ZnS}_4]$  liegen würde; während weiter der Komplex der beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen in senkrechter Stellung zur Oberfläche oder doch nahe so gerade zwischen zwei S-Atome (im Abstand von  $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ ) zu liegen käme, wofür Platz vorhanden ist. Hierzu müßte man aber erst mehr ähnliche Erfahrungen sammeln. — Die prozentischen Gitterabweichungen sind auch hier sehr gering. Es scheint bedeutungsvoll im Sinne der Ermittlungen von SLOAT-MENZIES an Ionengittern und ihrer allgemeinen Ausdeutung, daß ROYER mit methylalkoholischer Lösung arbeitete und eigene Kontrollversuche in wässriger Lösung (bisher wenigstens) ohne Erfolg blieben.

Auch weitere Versuche von L. ROYER zur Frage des Bindungscharakters hatten noch keine widerspruchsfreien, abschließenden Ergebnisse. Zwar entspricht es der Erwartung, daß, sofern nur die empirischen Toleranzgrenzen eingehalten sind, Sprödglimmer und Chlorite sich wie Muskovit allen denjenigen heteropolaren Salzen



gegenüber verhalten, die auf diesem zur orientierten Abscheidung zu bringen sind (130). Ebenso ist der Mißerfolg auf Spaltflächen von Talk, Kaolin und Pyrophyllit (132) eine gute Bestätigung der Auffassungen vom Aufbau dieser Kristallarten, daß sie nämlich typische Schichtengitter sind, deren aus gedoppelten zweidimensionalen  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzen samt mittlerer „oktaedrischer“ Schicht in (001) bestehende Schichten in sich abgesättigt sind und nur mit schwachen VAN DER WAALSSchen Kräften nach außen wirken. Unverständlich in diesem Sinne bleibt aber dann der angeblich positive Ausfall derartiger Versuche bei Hydrargillit (133), wobei nur die Orientierung der aufgewachsenen Kristalle eine andere ist: gegenüber den Glimmern sind [010] und [100] zu vertauschen ( $b_0 = 5,06 \text{ \AA}$ ). Ist doch auch die Struktur des Hydrargillits nach den bisherigen Vorstellungen, in Übereinstimmung mit den physikalischen Verhältnissen, vom Schichtengittertyp <sup>1)</sup>.

Es ist noch kurz der Begriff der Toleranz (des Toleranzintervalls) von der dynamischen Seite her zu betrachten.

Nach dem Früheren war offenbar eine Adsorptionsschicht um so idealer aufgebaut, um so vollständiger belegt wohl auch, je besser die adsorbierten Partikeln „passen“, d. h. in der vorgegebenen Anordnung arteigen sich lagern können. Je mehr dies der Fall ist, um so leichter wird sich daraus eine orientierte Aufwachsung entwickeln können. Thermodynamisch begründete VOLMER das mit der Erniedrigung der Keimbildungsarbeit, deren gradweise Abhängigkeit von dem Orientierungsfaktor wir schon kurz berührten. Diese Leichtigkeit drückt sich statistisch in der Häufigkeit aus. Je mehr man sich daher in einer isomorphen Reihe von den Gitterdaten des Adsorbens entfernt, um so mehr nimmt die Häufigkeit der orientierten gegenüber einer gewöhnlichen unorientierten Auflage ab.

Systematische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Toleranz vom Bindungstypus liegen noch nicht vor. Nur wenig ist daher hier zu berichten.

Für heteropolare Gitter gaben wir früher einige empirische Zahlen. Sie lagen größenordnungsmäßig so wie die in Teil I für Mischkristallbildung gegebenen. Das war eigentlich schon erstaunlich. Spätere Untersuchungen lehrten denn auch bereits Neues.

Bei der Besprechung der Adsorption aus Lösungen mußte früher auf den bedeutenden Einfluß hingewiesen werden, der für das Ergebnis neben dem Bindungs- und Ladungszustand des Gitters und dem atomphysikalischen Zustand des Adsorptivs den hemmenden Kräften des Lösungsmittels zukommt (Solvatation bzw. Hydratation). Einen eindringlichen Beweis für die Wichtigkeit dieses Faktors

<sup>1)</sup> Vgl. H. D. MEGAW, Z. Krist. A 87, 185—204; 1933. E. SCHIEBOLD (139).



lieferten C. A. SLOAT und A. W. C. MENZIES (152) durch sehr wichtige und folgenreiche Versuchsreihen über die gleichen regelmäßigen Aufwachsungen von Alkalihalogeniden untereinander und auf Bleiglanz, die früher ROYER untersuchte (S. 334).

Wohl zunächst mehr zufällig wurde gefunden, daß sehr leicht lösliche Salze wie LiCl mit Vorteil aus organischen Lösungsmitteln zur orientierten Aufwachsung zu bringen sind. Systematisch verfolgt, führte dies zu der Erkenntnis, daß die Möglichkeit der Erzielung einer orientierten Verwachsung zur Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels in Beziehung steht derart, daß mit abnehmendem Wert derselben das Toleranzintervall ganz erstaunlich weit ausgedehnt werden kann. (Hierbei darf wohl unterstellt werden, daß die experimentellen Voraussetzungen erfüllt sind: exakte Bestimmung der orientiert niedergeschlagenen Kriställchen, die nicht immer leicht ist, wie wir aus den sehr gründlichen Mitteilungen von ROYER hierüber wissen. In der Abhandlung der Genannten ist allerdings hierüber leider nichts vermerkt.) Die folgende Tabelle sagt über die gefundene Beziehung aus.

Dielektrizitätskonstante Lösungsmittel		81 Wasser	39 Furfural	32 Methyl- alkohol	25 Äthyl- alkohol	21 Azeton	1 Dampf
Trägerkristall NaCl, 5,628 Å							
6,57 Å	KBr	+	+	+	+	} nicht genügend löslich f. d. Ex- periment	
6,60 "	RbCl	—	unlöslich	+	+		
6,86 "	RbBr	—	+	+	+		
7,05 "	KJ	+	+	+	+		
7,24 "	NH <sub>4</sub> J	—	—	—	—	+	+
7,32 "	RbJ	—	—	—	—	+	
Trägerkristall KCl, 6,28 Å							
7,05 "	KJ	—	—	+	+	+	
7,24 "	NH <sub>4</sub> J	—	+	+	+	+	+
7,32 "	RbJ	—	+	+	+	+	
Trägerkristall PbS, 5,97 Å							
7,05 "	KJ	—	—	—	—	+	
7,24 "	NH <sub>4</sub> J	—	—	—	—	—	—
7,32 "	RbJ	—	—	—	—	—	

Bei KCl erhält man damit eine Steigerung von  $\lambda_a$  auf 16,56% (RbJ), bei NaCl auf 30,06% (RbJ), bei PbS auf 18,09% (KJ); bei KCl würden wahrscheinlich noch höhere Werte gefunden werden, wenn Alkalihalogenide mit entsprechend großer Gitterkonstante noch zur Verfügung ständen. Die Ammoniumsalze wurden wenigstens aus dem Dampf (Lösungsmittel - Vakuum,  $\epsilon = 1$ ) zur orientierten Aufwachsung gezwungen. (NH<sub>4</sub>J auf PbS hat deshalb keinen Erfolg, weil HJ-Dampf chemisch angreift.) Die Erklärung kann wohl in der

Tat auf Grund der von diesen Forschern angestellten Betrachtung der bei der einer Aufwachsung wirksamen Kräfte erfolgen. Hier kann man gliedern nach: 1. der gegenseitigen Anziehung der gelösten Ionen und der der Trägersubstanz, 2. der zwischen gelösten Ionen und Lösungsmittel, 3. den Kraftwirkungen zwischen den entgegengesetzt geladenen gelösten Ionen, 4. der gegenseitigen Anziehung von Lösungsmittel und Substrat. Gemäß den Darlegungen von LENNARD-JONES-DENT (Trans. Far. Soc. **24**, 92 [1927]) kann man die Kräfte unter Nr. 1 unterteilen in a) die direkte elektrostatische Anziehung auf das gelöste Ion durch die Valenzkräfte des Substrats, b) die Attraktionskräfte zwischen diesen und dem Dipol, der durch die Polarisierung des angezogenen Ions durch das Feld nahe der Oberfläche induziert ist, c) die Kräfte auf Grund der Polarisierung der Oberflächenionen des Substrats durch das angezogene Ion, d) die Attraktionskräfte zwischen neutralen Atomen (VAN DER WAALS-Attraktion). Besonders bemerkenswert war dabei bekanntlich die Ermittlung, daß entgegen der üblichen Annahme (a) viel schneller abfällt als (d) mit der Entfernung, so daß bei der zunächst anzunehmenden Adsorption die VAN DER WAALSSchen Kräfte und erst später bei weiterer Annäherung an die Oberfläche die elektrostatischen Anziehungskräfte maßgeblich sind. Im allgemeinen sind für das Zustandekommen einer regelmäßigen Verwachsung heteropolarer Kristalle die Kräfte Nr. 1 und 3 die wichtigsten. Die obigen Versuchsergebnisse lassen nun aber erkennen, daß die unter Nr. 2 (und 4) nicht vernachlässigbar sind und offenbar überwiegenden Einfluß erlangen, je größer der Unterschied der in Frage kommenden Gitterkonstanten wird, d. h. je näher man an die Toleranzgrenzen kommt. Nun ist die Solvation geringer in den weniger polaren Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante; eine durch sie bedingte Hinderung wird also mit abnehmender Dielektrizitätskonstante schwächer.

Für andere Bindungszustände liegt vergleichsweise wenig Material vor. — Atomgitter aus dem Mineralreich zeigen bis 15% Parameterdifferenz bei Verwachsungen. — Die von O. MÜGGE (a. a. O.) beobachtete gesetzmäßige Verwachsung von gediegen Kupfer mit Rotkupfererz  $\text{Cu}_2\text{O}$  sei besonders hervorgehoben, gibt sie doch ein Beispiel für die Verkettung eines metallischen Gitters mit einem solchen von Atombindung. Die errechnete Toleranz beträgt für sie 18%: bezeichnenderweise kann sie anscheinend längs (100), (111), (110) zugleich erfolgen. Man nahm dies gern für den Hinweis auf an sich recht plausible, vergrößerte Toleranzintervalle bei metallischer Bindung. Auch R. F. MEHL und Gen. (105) fanden für die analoge künstliche Oxydkruste auf Kupfer die gleiche „starke Aufweitung“ des Metallgitters und befanden bezeichnenderweise den Zusammenhang beider Phasen nicht sehr stark! <sup>1)</sup> — Nachdem die oben

beschriebenen neuen Untersuchungen für Ionengitter so große Erweiterungen der Toleranz brachten, muß man aber zunächst vorsichtiger im Urteil sein und erst reichlicheres Material sammeln.

Über Molekülgitter liegen noch zu wenig sichere und systematisch gesammelte Daten vor. Wahrscheinlich sind dort die Toleranzgrenzen recht enge entsprechend dem wenig „spezifischen“ Bindungszustand. Die Art spezifischer Verunreinigungen von Ionenkristallen durch solche Stoffe (Teil III) läßt auch diese Vermutung aufkommen. Soweit einige Verwachsungen auf Gitter anderen Bindungszustandes gelungen sind (vgl. S. 428), wird die Vermutung auch durchaus bestätigt.

H. LASSEN (92) gelang die Herstellung dünnster Silberfolien auf Steinsalz durch Aufdampfen im Hochvakuum. Neben oder statt DEBYE-SCHERRER-Ringen wurden hier zum ersten Male eigenartige punktförmige Interferenzen mittels kurzweiliger Elektronenstrahlen entworfen, die als Flächengitterinterferenzen eines zweidimensionalen Gitters — daß dies unter bestimmten Arbeitsbedingungen, wie sie auch eingehalten waren, noch bis zu einer Dicke von etwa  $10^{-6}$  cm so wirken kann, zeigten W. L. BRAGG und F. KIRCHNER (Nature **127**, 738: 1931) — gedeutet werden können. Unter besonderen Bedingungen, im wesentlichen bei Benutzung von Temperaturen über  $100^{\circ}$  C und Verwendung frischer Spaltflächen, bestanden sie aus einem einzigen, wachstumsfähigen Silberkristall von achsenparalleler Lage, also  $(001) // (001)', [100] // [100]'$ .

Die Größenordnung der Dicke der Präparate, von denen Beugungsbilder gezeigt werden, war 100 Atomschichten und noch darunter. Bis zu diesen Dimensionen herunter konnte durch die Elektronenbeugungsaufnahmen das Bestehen eines unorientierten Keimrasens verneint werden (H. LASSEN und L. BRÜCK (93)<sup>2)</sup>). Später konnten F. KIRCHNER und H. LASSEN (72) noch weiter zeigen, daß gewisse neuartige kreuzförmige Interferenzpunkte, sofern sie auf Reflexionsaufnahmen (bis 10 m $\mu$  Dicke!!) auftreten, auf die Durchstrahlung von vielen sehr kleinen Silberkriställchen zurückgehen dürften, die, alle einander parallel, isoliert auf der Unterlage vorhanden sind. Es ist dies ein Effekt, der in schönstem Einklang ist mit dem, was hier aus allgemeinen dynamischen und spezielleren wachstumskinetischen Erwägungen abgeleitet wurde. Der Effekt verschwindet mit zunehmender Dicke.

<sup>1)</sup> Je dicker die erhaltenen Filme, um so schlechter sei die Orientierung. Erhöhte unorientierte Keimbildung in Anbetracht der großen Parameterdifferenz ist durchaus erklärlich.

<sup>2)</sup> Hier sind aber Störungen in der Adsorptionsschicht angezeigt. Denn unter anderen Arbeitsbedingungen als diesen optimalen erhielten die Genannten auch andere unregelmäßige Aufwachsungen, ungeordnete Aggregate, Faserstrukturen.

Das oben genannte Gesetz erfordert eine recht große Toleranz; beträgt doch die Parameterdifferenz 38 % des Parameters von Ag ( $a_{\text{Ag}} = 4,08 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{NaCl}} = 5,628 \text{ \AA}$ ). L. ROYER (134) bezweifelte daher auch dieses Gesetz: er will es durch ein anderes ersetzt wissen, bei dem einmal eine große Ähnlichkeit der maßgebenden Parameterwerte vorliegen würde und das sich auch deshalb zu empfehlen scheint, weil bei ihm Gitterreihungen gleicher Ionen induzierend erscheinen. Dieses Gesetz ist

$$(001) // (001)', [100] // [110]'.$$

ROYER konnte daran erinnern, daß schon früher C. A. SLOAT und A. W. C. MENZIES (152) umgekehrt eine gesetzmäßige Aufwachsung von Alkalihalogeniden, nämlich von CsCl und  $\text{NH}_4\text{Br}$ , auf metallischem Silber bekannt gemacht hatten, wobei

$$(001) // (001)', [100] // [100]'.$$

Zusammengestellt mit der von ihm selbst ermittelten gegenseitigen Orientierung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  und NaCl bei Aufwachsungen (vgl. S. 332), konnte dann, etwa im Sinne der MÜGGESchen Verwachsungsketten, das zweite Gesetz ebenfalls als plausibler und wahrscheinlicher erscheinen.

LASSEN und BRÜCK konnten in einer Erwiderung darauf hinweisen, daß inzwischen auch gerade bei heteropolaren Substanzen von SLOAT und MENZIES (a. a. O.) große Erweiterungen der ROYERSchen Toleranzintervalle praktisch gewonnen waren (vgl. S. 431). Ihre Beugungsdiagramme konnten sie auch nach weiterer Überprüfung nur mit dem zuerst angegebenen Gesetz für vereinbar halten. — Es muß nun noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß SLOAT-MENZIES die genannten Aufwachsungen aus alkoholischer Lösung, also einem Mittel niedriger Dielektrizitätskonstante, bewerkstelligten und daß sie dennoch gerade hier eine sehr enge Toleranz beobachteten. Schon  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $a_0 = 3,806 \text{ \AA}$  und CsBr mit  $a_0 = 4,29 \text{ \AA}$  wuchsen unter jenen Bedingungen nicht mehr orientiert auf. Hier zeigen sich noch ungeklärte Widersprüche<sup>1)</sup>.

Die umständliche Einführung eines neuen Faktors in Gestalt des Radienquotienten  $\text{An/Kt}$  durch SLOAT-MENZIES (a. a. O.) halten wir weder für gut noch für notwendig. Der einzige Ausnahmefall gegenüber der bisherigen empirischen Toleranzgrenzenregel, der durch ihn erklärt werden soll, die Aufwachsung von KJ auf NaCl aus wässriger Lösung (vgl. auch die Tabelle auf S. 431), dürfte anders zu deuten sein. Es bildet sich nämlich einfach auf Grund der Gleichung



<sup>1)</sup> Eigene zwecks Nachprüfung und Erweiterung dieser Ergebnisse begonnene Untersuchungen waren noch zu wenig erfolgreich, z. T. anscheinend andere Ergebnisse zu wenig sichergestellt, als daß eine abschließende Stellungnahme erfolgen könnte.



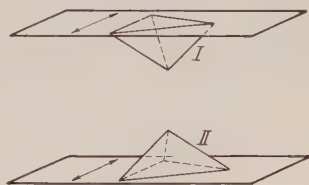
wenn ein Tropfen KJ-Lösung, auf eine Spaltfläche von NaCl gebracht, dort etwas von diesem Trägerkristall löst, durch doppelten Umsatz KCl und NaJ. Das schwerstlösliche, das KCl, scheidet sich zunächst auf dem Steinsalz, leicht orientiert, ab! (Die Genannten haben offenbar nicht wie ROYER, durch Brechungsindizesmessungen etwa, ihre Kristallisationsprodukte geprüft.)

## 6. Besondere Beobachtungen an heteropolaren Kristallen

### a) Über eine Aufwachsung von $\text{NH}_4\text{J}$ auf Glimmer

Die Aufwachsversuche ROYERS mit  $\text{NH}_4\text{J}$  auf Muskovit hatten noch eine ganz besonders interessante Beobachtung gezeitigt. Während sonst bei den Alkalihalogeniden die beiden Aufwachsstellungen der Kriställchen in durchaus beliebiger Verteilung auftreten, erhält man bei  $\text{NH}_4\text{J}$  durchgehend immer nur eine

Orientierung. Nur dort, wo infolge mangelhafter Spaltung oder bei einem Abreißen nach unvollständigem Anspalten eines Stückchens Glimmer Stufen auftreten, kann man zuweilen beobachten, daß diese Stufen Trennungslinien von Bereichen in sich gleicher, zueinander aber spiegelbildlicher Orientierung aller Einzelkriställchen sind. Am klarsten kommt das Besondere dieser Verwachsung zum Ausdruck, wenn man nach dem Öffnen einer Spaltkluft auf beiden einander gegenüberliegenden Spaltflächen auskristallisieren läßt. Das Ergebnis eines solchen Ver-



↗ Spur von (010).

suches stellt schematisch die Abb. 19 dar. L. ROYER und G. FRIEDEL (129) sehen darin den experimentellen Beleg für das Vorhandensein von Gleitspiegelebenen der Stellung (010) statt Spiegelebenen in der Struktur. Jede Grenzebene sei in sich ohne Spiegelement: ineinander können sie durch die Gleitspiegelung, wie sie ja auch röntgenographische Strukturerforschung gemäß der ermittelten Raumgruppe  $C_{2h}^{(6)}$  erweist, übergeführt werden. Das Ganze sei ein Beweis für die Richtigkeit der Grundvorstellung, daß es die äußersten Strukturschichten sind, die allein die Verwachsung bestimmen.

Man kann sich dieser Auslegung wohl nicht anschließen. Ebenso wenig kann die weiter zurückliegende Beobachtung von BECQUEREL (1855) als Stütze für sie angenommen werden. Ihr zufolge wurden die beiden frischen Gegenflächen einer Spaltung als von entgegengesetzter elektrischer Ladung befunden. Überlegen wir uns doch den Vorgang der

Abb. 19. Zwillingsmäßige Stellung der gesetzmäßig aufgewachsenen Kriställchen von  $\text{NH}_4\text{J}$  an Fläche und Gegenfläche einer Spaltung von Muskovit. (Aus G. FRIEDEL (24\*.)



## b) Orientierungsfragen, „reindimensionale Strukturanalogie“

In diesem letzten Kapitel soll noch gezeigt werden, wie die Adsorptionstheorie auch hinsichtlich Orientierungsfragen wichtige Entscheidungen und neue Gesichtspunkte zu bringen vermag.

Der Übergang von den einfachsten Beispielen der statischen Theorie, bei denen infolge der hohen Symmetrie der beteiligten Kristallarten kein Freiheitsgrad hinsichtlich der Gittermaschenbildung vorhanden ist, zu verwickelteren Fällen läßt schnell erkennen, daß diese geometrische Formulierung der Verwachsungsbedingungen unvollkommen ist. Beispiele wie das Paar Kalkspat-Natronsalpeter lehren, daß die Fähigkeit der Verwachsung mehr auf der Übereinstimmung von Bausteinketten denn etwa auf der Form der Gittermaschen beruhe. Es zeigte sich dies insbesondere bei dem Verhalten des Salpeters gegenüber den einzelnen Karbonaten der ganzen isomorphen Reihe (vgl. S. 336). Insbesondere SPANGENBERG und NEUHAUS (a. a. O.) heben dies heraus, mehr als dies ROYER trotz seiner Tabelle zugeschrieben werden kann,

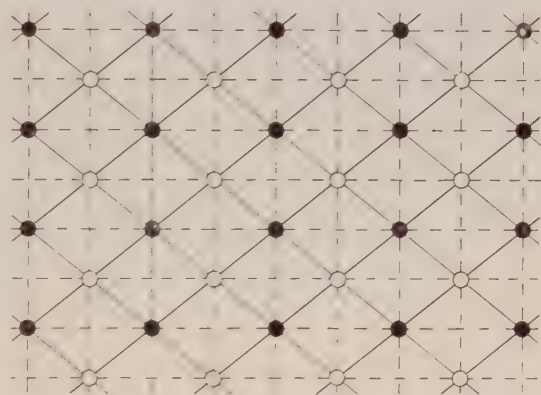


Abb. 20. Ebenes Netz der Rhomboederfläche von Kalkspat.

(● Kt, ○ Schwerpunkt von An.)

bei dem das „motif de la maille élémentaire“ anfangs und auch später immer wieder überwiegt. Hierfür mag die Tatsache verantwortlich sein, daß der erstgenannte Typus *Simultanebene* im Mineralreich und in der Praxis des künstlichen Kristallisierens bei weitem überwiegt.

Wenn wir uns nebenstehend das ebene Netz einer (100)-Fläche von Kalkspat oder Natronsalpeter zeichnen, so erkennen wir die zentrierten Rhombusmaschen dieses deformierten Steinsalztypus. Das Netz läßt sich natürlich ebenso gut auch aufbauen nach rechtwinkligen Gittermaschen, die hinsichtlich einer Ionenart primitiv sind und ein entgegengesetztes Ion als Innenzentrierung tragen. Die Parameter dieser Gittermasche sind kleiner und mit ganz ähnlicher Toleranz gegenüber der zweiten Kristallart behaftet. Wenn also für die Verwachsung nach langen Irrwegen in diesem Falle das Gesetz festgelegt wurde (vgl. S. 336)

$$(100) // (100)', [010] \quad [010]'$$

so entspringt dies der Überzeugung von der wachstumskinetischen Bedeutung solcher Gitterlinien, die Ionenketten  $+ - + - + - \dots$  sind, und steht sowohl in Einklang mit dem bekannten experimentellen Ergebnis als auch den modernen theoretischen Vorstellungen über das Wachstum der Ionengitter (Teil I, B II). Es bestimmen also die Gitterlinien, die das Wachstum energetisch bestimmen, vor jenen anderen, wenn auch von kleinerem Parameterwert, denen eine derartige Bedeutung nicht zukommt und die zu dem früher auch angenommenen Gesetz

$$(100) // (100)', [01\bar{1}] // [01\bar{1}]'$$

mit parallelen Symmetrieelementen und einer einzigen Auflagerungsstellung führen würden.

Diese Bemerkungen mögen angesichts der bisherigen Darlegungen fast überflüssig erscheinen. Doch gibt es Fälle bei ROYER, wo die Entscheidung bei schachbrettartiger Verteilung der entgegengesetzten Ladungen in der Verwachsungsebene durchaus im Sinne der hier abgelehnten Wahl ausfällt. Allerdings ist dies verschleiert durch die vorhandene hohe Symmetrie. Der Übergang zu niedriger symmetrischen Fällen im Experiment und deren strukturtheoretische Diskussion ergeben aber, daß sich daran noch ungeklärte Fragen knüpfen, deren Beantwortung zu einer Förderung des gesamten Verwachsungsproblems beiträgt. Dies soll in Folgendem noch gezeigt werden.

Die kurzen Überlegungen am System Kalkspat-Salpeter deuten an, daß die erste und wichtigste Fragestellung zunächst die ist: Wenn ähnliche Netzebenenstruktur für zwei Kristallarten nach zwei Ebenen vorliegt, längs denen man sie verwachsen findet, welche parallelogrammatische Zerlegung der ebenen Netze ist die für die Verwachsung maßgebende? In dieser Fragestellung liegt die Erkenntnis beschlossen, daß zum vollen Verständnis des Verwachsungsmechanismus die bisher übliche Zurückführung auf reine Gittergeometrie nicht ausreichend ist, daß vielmehr, soll eine Verwachsung ursächlich „erklärt“ werden, statteiner solchen rein statischen eine dynamische Betrachtungsweise einzuführen ist. Insbesondere müssen die auszusprechenden Gesetzmäßigkeiten sich dann in Übereinstimmung mit den modernen Vorstellungen über die Bildung von Kristallkeimen und deren Wachstum befinden.

Erinnern wir uns noch kurz neuerer experimenteller Ermittlungen zu dieser Frage am System  $\text{CaCO}_3 - \text{NaNO}_3$ . A. JOHNSON (I, 54) hatte goniometrisch für diese Aufwachsung Schwankungen festgestellt, die nach ihm sogar innerhalb eines kristallonomisch genau angebbaren Streubereichs liegen sollten. Diese Schwankungen, die hier wie in ähnlichen anderen Fällen zu umfangreich ausfielen,



als daß sie einerseits durch gewöhnliche Beobachtungs- und Meßfehler, andererseits etwa durch Mosaikstruktur des „Realkristalls“ erklärbar schienen, wollte JOHNSEN sich wie folgt erklären. Jede Spaltfläche sei vorzustellen als eine nicht ideal ebene, sondern eine mit Treppen von submikroskopischer bis molekularer Größenordnung besetzte Fläche, deren Stufen den drei Spaltebenenlagen parallel gehen. Die Störungen dieses inhomogenen Feldes sollten es sein, die ein verschiedenartiges Einrichten der angewachsenen Partikel bewirken, indem „sich jede Spaltungsebene des Salpeters einer solchen des Kalkspats parallel zu stellen sucht und ebenso jede Spaltungskante“. Wir können heute diese Übertragung des STRANSKISCHEN Stufenbaus unvollständiger Flächen auf eine vollständige wie die Rhomboederfläche von Kalkspat nicht mehr gut heißen und nur einerseits Fehlorientierungen von Gitterblöcken, andererseits unideale Spaltbarkeit mit Spaltstufen größerer Dimensionen und mit größeren Abständen hinnehmen (vgl. Abb. 18). — Besser und weittragender war dann schon die Statistik, die MARIA SETTELE (150) auf Grund von Experimenten gab und derzufolge die Stellung der aufgewachsenen Kriställchen von dem Ort der Auflagerung abhängig sein sollte. Die Art dieser Abhängigkeit ist bedeutungsvoll. Die Aufwachsung wurde dabei auf frischen als auch leicht mit Schwefelsäure angeätzten Flächen unter entsprechender Isolierung der Einzelfälle (durch Abdecken mit einem Lack) in drei Fällen hervorgerufen und goniometrisch vermessen: 1. mitten auf der Fläche, 2. an den Kanten, 3. an den Ecken. Das Ergebnis war, daß ein Anwachsen an den Kanten recht genau das ideale Gesetz befriedigte. Auf den Flächen aufgewachsene Kristalle zeigten größere Schwankungen, wobei im allgemeinen  $R \neq R'$  in bezug auf die relative Lage der Kanten  $[R'R]$ . An den Ecken war bemerkenswerterweise eine Anwachsung nur an den spitzen, nicht den stumpfen Polecken zu erzielen; die Orientierungsschwankungen waren hier am größten. Die Deutung kam etwa auf die von JOHNSEN hinaus. Vor allem aber, je näher einer Kante der Auflagerungsort auf der Fläche lag, um so größer soll die Annäherung an das ideale Gesetz gefunden sein. Dies ist nicht ganz verständlich. Man kann erwarten, daß das Gesetz an den induzierenden Kanten in der Tat idealer erfüllt ist als „auf“ den Flächen, wo die größeren Schwankungen auf die schon gekennzeichneten Ursachen zurückgehen, mehr aber eigentlich nicht. Wir meinen ja, daß die Aufwachsung immer nur von solchen Stellen ihren Ausgang nimmt, die eine höhere Anlagerungsenergie besitzen. Man möchte vielleicht gar in dem obigen Ergebnis einen Hinweis auf SMEKALSche Störstellen „auf“ der Fläche erblicken. Wir würden es für unzulässig halten, darauf zurückzugreifen und umgekehrt derartige Erfahrungen als für jene beweisend anzusehen!

In anderen Fällen (im Folgenden ähnlich dem Typus der „wellschindigen“ Flächen, wo das ebene Netz eine merklich hohe Symmetrie besitzt, kann die Entscheidung schwieriger werden, als es zunächst den Anschein hat, wenn nur die Symmetrie der Kristallarten insgesamt keine hohe ist. In den früher schon von TH. V. BARKER (2) teilweise untersuchten Aufwachsungen der Alkalisalze der Perchlorat-Borfluoridreihe vom Typus  $ABX_3$ , auf den Mineralien der Barytgruppe konnte man bisher ein völliges Analogon des vorher besprochenen Falles Kalispat-Salpeter sehen. BARKER entnahm auch seinen Beobachtungen das folgende Verwachsungsgesetz für die Aufwachsung auf der Basis

$$(001) // (001)', [120] // [120]'$$

(Abb. 21 nach BARKER, a. a. O.). Danach würden in den sogleich noch näher zu betrachtenden ebenen Netzen die Gitterlinien  $[120]$ , die Richtungen der „Spaltkanten“, und nicht die Symmetrieachsenrichtungen  $100$  auf  $010$  die die Verwachsung bestimmenden sein. Es

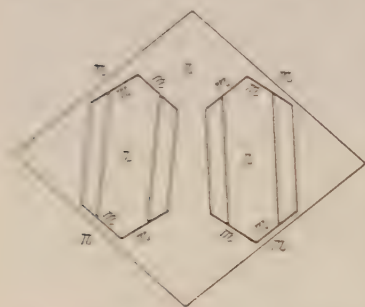


Abb. 21. Regelmäßige Aufwachsung von  $K_2SO_4$  auf  $001$  von  $BaSO_4$ .  
Symmetrieachsen:  $p = (001)$ ,  $m = [110]$ .  
Aus TH. V. BARKER (2).

wäre dies anscheinend auch in Übereinstimmung mit den Betrachtungen von P. NIGGLI (115) über die „deformierte Steinsalzstruktur“ dieser Verbindungen, für die die Verdoppelung des röntgenographischen Achsenverhältnisses für die  $a$ -Richtung ein wenig adäquater Ausdruck ist. Dennoch liegt der Fall nicht so einfach.

In dem Kaliumfluorsulfonat  $KSO_3F$  (vgl. I, 84) ergab sich in dieser Salzgruppe ein auf Schwerspat sehr gut orientiert aufwachsender Partner, der dem Träger gegenüber einen auch noch mikroskopisch sehr deutlich wahrnehmbaren Unterschied des Winkels dieser beteiligten wichtigen Gitterrichtungen besitzt, während andererseits die Parameter dieser Gitternetze noch recht günstig zueinander liegen. Wenn überhaupt, so sollte hier das BARKERSche Gesetz auch makro-kristallographisch, was BARKER gar nicht einmal einwandfrei geschehen war<sup>1)</sup>, durch Messungen eindeutig zu erhärten sein. Es liegen die folgenden Daten vor H. SEIFERT I, 84, in den Einzelheiten unveröffentlichte Daten:

<sup>1)</sup> BARKER gab an, daß Schwankungen in der Lage der aufgewachsenen Kriställchen beobachtet sind, so daß nur eine Tendenz dahin geht, daß die Kanten ... parallel sind.

Kaliumfluorsulfonat  $\text{KSO}_3\text{F}$ 

$$a_0 = 8,62 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 5,86 \text{ \AA}$$

$$d_{120} = 14,55 \text{ \AA}$$

$$\delta = [120]^\wedge [1\bar{2}0] = 72^\circ 40'$$

Schwerspat  $\text{BaSO}_4$  <sup>1)</sup>

$$a_0' = 8,87 \text{ \AA}$$

$$b_0' = 5,44 \text{ \AA}$$

$$d_{120}' = 14,04 \text{ \AA}$$

$$\delta' = [120]^\wedge [1\bar{2}0] = 78^\circ 22\frac{1}{2}'$$

Dies ergibt also  $\Delta\delta = 5^\circ 42\frac{1}{2}'$  als bei weitem maximal auffindbare Winkeldifferenz der Gruppe; die Toleranzwerte betragen dabei

$$\Delta a_0 = 0,25 \text{ \AA} \sim 2,8\%$$

$$\Delta b_0 = 0,42 \text{ \AA} \sim 8,0\%$$

$$\Delta d_{120} = 0,51 \text{ \AA} \sim 3,6\%$$

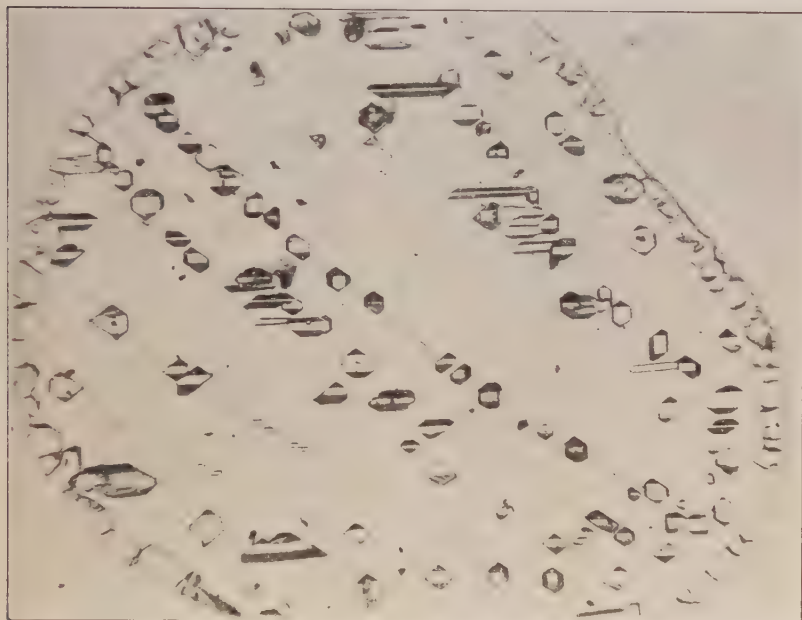


Abb. 22. Regelmäßige Aufwachsung von  $\text{KSO}_3\text{F}$  auf (001) von  $\text{BaSO}_4$ .

(Phot. SEIFERT.)

Abb. 22 zeigt eine derartige Aufwachsung von  $\text{KSO}_3\text{F}$ , erzielt mittels eines Tröpfchens kalter gesättigter wässriger Lösung des Salzes auf einer frischen Spaltfläche (001) des Schwerspats. -- An mehreren Präparaten wurden ganz einfach u. d. M. Kantenwinkel-messungen ausgeführt und zu einer Statistik verarbeitet; es wurde je nach der Tracht der Kriställchen entweder direkt oder mittelbar über die Kante  $[120]$  die Lage der Richtung  $b[010]$  jedes

<sup>1)</sup> In dem röntgenographischen Achsenverhältnis wird bekanntlich die Spaltfläche des Schwerspats zu  $(210)$ , die Spaltkante  $[110]$  zu  $[120]$ .

einzelnen orientiert aufgewachsenen Kriställchens gegenüber der Auslöschungslage des Trägerkristalls b  $[010]$  ermittelt. Die Messungsfehler sind befriedigend klein gegen die maximal auftretende Lage-differenz von  $\frac{1}{2} \Delta\delta = 2^\circ 51' 14''$ . Bei BARKER war dieser Winkel für das Beispiel  $\text{KClO}_4 - \text{BaSO}_4$  vergleichsweise nur  $\frac{1}{2} \Delta\delta = 1^\circ 11'$ . — Es sei ausdrücklich vermerkt (vgl. Abb. 18), daß die Kriställchen von  $\text{KSO}_3\text{F}$  fast ausschließlich längs der zahlreichen, zumeist bögig verlaufenden Spaltkonturen aufgewachsen waren, die beim Spalten des Kristalls auf  $\{001\}$  infolge der Unvollkommenheiten des Kristallbaus einerseits, des Spaltvorgangs andererseits entstehen.

Überlegt man, welche Ursachen die Messungsergebnisse beeinträchtigen, gegebenenfalls fälschen können, so kommen außer den bekannten subjektiven Fehlern und den objektiven vom Instrumentarium einerseits, von seiten des Kristallmaterials andererseits die folgenden zwei besonderen Fehlerquellen in Frage. Einmal könnten die Kristalle an ihren Ansatzpunkten „schief“ aufsitzen. A. JOHNSON hatte Derartiges bei der Aufwachsung von Salpeter auf Kalkspat angenommen. Jedenfalls wäre aber nicht einzusehen, wieso dieser Fehler die Messungen in einem bestimmten Sinne beeinflussen und nicht vielmehr eine beliebige Streuung hervorrufen sollte. Weiter ist es möglich, daß die gemessenen, wenn auch noch mikroskopisch kleinen Kriställchen eine grobe Mosaikstruktur in dem Sinne besitzen, daß sie mehreren Keimen entstammen und erst sekundär zu einem Individuum zusammengewachsen sind. Doch auch dies kann keine Fälschung eines Messungsergebnisses in einer bestimmten Richtung verursachen.

Welches ist nun das wirkliche Ergebnis der Messungen? Für eine Messungsreihe ist es durch die graphische Darstellung der Abb. 23 wiedergegeben. Hier bedeuten die Abszissen die Azimute der gemessenen b-Lagen; jeder einzelne Meßwert ist auf seiner Ordinate einfach als Kreuzchen eingetragen. Werte desselben Azimuts immer übereinander.

Das Ergebnis der Messungen ist ein wohl unerwartetes: man erhält wohl einen Streubereich, aber dieser enthält eindeutig zwei Häufungsstellen. Der Nachweis dieser Häufungsstellen berechtigt dazu, für das weitere von umständlichen und zeitraubenden goniometrischen Messungen abzusehen. Die Häufung erfolgt um diejenigen zwei Zahlenwerte für das Azimut der vermessenen Kanten, die einer Lage für  $[010]$  von  $\text{KSO}_3\text{F}$  entsprechen, wie sie gerade die beiden Gesetze verlangen, zwischen denen eine Entscheidung gefällt werden sollte. M. a. W. man beobachtet auch parallele Lage der Symmetrieachsen der verwachsenen Kristallarten gemäß dem Gesetz

$$\{001\} \parallel \{001\}', [010] \parallel [010]'$$



Man kann mit Recht fragen, warum die Messungen nur zwei Häufungsstellen ergeben. Theoretisch sollten es doch drei sein, nämlich einmal die Lage  $b$ ,  $b'$ , zum anderen die in Zwillingstellung befindlichen Lagen der Abb. 21. Von den beiden letzteren trat jedoch jeweils nur eine auf. Ein Blick auf die Abb. 22 läßt wohl die Ursache hierfür erkennen. Die Tropfengebiete werden im wesentlichen von Spaltabbrüchen eines Richtungssinnes durchzogen, an denen vor-

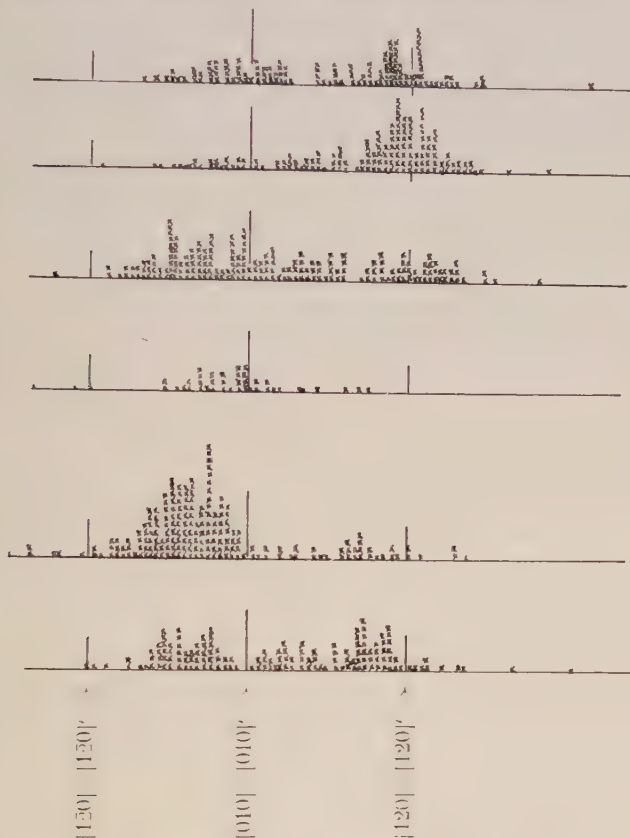


Abb. 23. Statistik von Messungen zur Orientierung der Kriställchen von  $\text{KSO}_3\text{F}$  auf (001) von  $\text{BaSO}_4$ ; 6 Tropfen auf der gleichen Spaltfläche.

herrschend nur eine der beiden  $[120]$ -Richtungen entwickelt ist. Die Vorherrschaft der Kanteninduktion liefert dann das Ergebnis der Messungen.

Wie ist ein solcher Befund zu erklären? Die Struktur des Baryttypus ist für unsere Zwecke genügend genau bekannt. Die Abb. 24 enthält die Projektion einer Schicht der Struktur auf die Basis (001), und zwar einer als Grenzebene für eine Aufwachsung

angenommenen  $\text{Ba}^{++}$ -Ebene und der ein wenig nach dem Innern zu gelegenen, nächst benachbarten Ebene der  $(\text{SO}_4)^{--}$ , deren  $\text{O}^{--}$ -Ionen zu einem Teil ( $1/4$ ) über das Niveau der  $\text{Ba}^{++}$  herausragen. Die Niveaudifferenz ist sehr gering; P. NIGGLI (a. a. O.) vernachlässigte sie ganz bei seiner kristallchemischen Betrachtung der Struktur. Dar- gestellt sind etwa

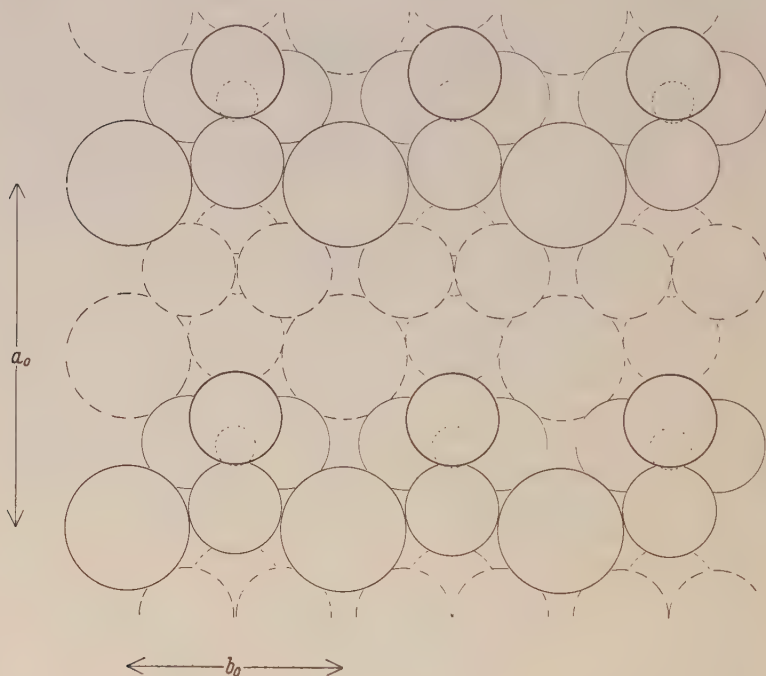
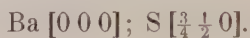


Abb. 24. Projektion einer Schicht der Struktur von  $\text{ABX}_4$  ( $\text{BaSO}_4$ ) auf (001).

Man hat eine rhombische Elementarmasche, deren eine Seitenlänge (a) nicht ganz das doppelte der anderen (b) beträgt. Denkt man sich diese Masche in zwei quadratähnliche Hälften aufgeteilt, so findet man die eine jeweils von einer polaren Ionenladung zentriert. Als kürzeste Bindungsrichtung  $\text{Kt}^{--}-\text{An}^{++}$  erscheint  $[120]$ . Doch ist die Anordnung so, daß keinerlei durchlaufende Ionenketten gebildet werden, demnach aus diesem Elementarabstand  $\text{Kt}^{--}-\text{An}^{++}$  auch keine parallelogrammatische Netzerlegung hergeleitet werden kann. Vielmehr entstehen deutlich zickzackförmig gebrochene Ionenketten  $[010]$ , im Abstand a einander parallel verlaufend. Eine eingehendere Strukturbetrachtung lehrt dann weiter, daß in den dadurch entstehenden rillenartigen Lücken etwas tiefer analoge Ketten gleicher

Richtung liegen (sie haben aber gegen die vorigen verwendete Ligandentetraeder des Komplexes  $[BX_4]$ ). Sollen einmal die ersten Ketten in einer frischen Spaltgrenzfläche liegend gedacht werden, dann ist von diesen zweiten zu sagen, daß sie eine kräftige Feldwirkung nach außen hin auch noch ausüben werden, da sie von den ersten den Außenmedien gegenüber keineswegs als „abgeschirmt“ betrachtet werden können ( $\Delta$ -Schicht).

Das gegebene Strukturbild führt bei Anwendung der von L. ROYER gegebenen Prinzipien zu dem von BARKER nicht gegebenen und von ROYER auch nicht befürworteten Gesetz des Achsenparallelismus. Welchen Sinn sollte es denn haben, statt der primitiven Masche  $a_0 \times b_0 \text{ \AA}^2$  die viermal größere Masche  $d_{120} \times d_{120} \sin 78^\circ 21\frac{1}{2}' \text{ \AA}^2$  zu nehmen? Diese Erklärung ist aber überhaupt viel zu „statisch“.

Eine dynamische Betrachtungsweise kommt u. E. zu einem anderen Ergebnis. Benutzt man wieder die Vorstellung einer primären Ionenadsorption an der Grenzfläche und einer sich erst daraus unter bestimmten, von STRANSKI näherungsweise angegebenen Bedingungen entwickelnden Keimbildung, so kann man wohl das Folgende aussagen:

Die Adsorption der Kationen und Anionen erfolgt über den polar geladenen Ionen der Grenzfläche. Vornehmlich werden die Rillen längs  $[010]$  besetzt sein (übersättigte Lösung, nicht Gleichgewicht!), doch wird wegen des schlechteren Passens ins Gitter ein Teil auch nur an den herausragenden Gitterlinien neben Wasserdipolen angeheftet sein. Da die Fläche mehr vom STRANSKISCHEN Typus der  $\{110\}$ -Flächen<sub>NACI</sub> ist, ereignet sich eine eigentlich zweidimensionale Keimbildung nicht. Die Anlage nach dem elektrostatischen Prinzip, d. h. eine bloße Ionenpaar- bzw. Ionenkettenbildung führt, wie man aus dem Strukturbild sofort abliest, zur Ausbildung zickzackförmig verlaufender Ketten  $[010]$ . Sie wird das die Orientierung des entstehenden Kriställchens also bestimmende Element sein. Eine Tendenz, Richtungen  $[120]$  als erste bestimmende Anlage zu schaffen, tritt demgegenüber stark zurück. — Daß das hierdurch bestimmte Gesetz dennoch nach der Statistik so reichlich auftritt, kann man nur dem Umstand zuschreiben, daß der viel größere Effekt der auf Grund der Spaltung zahlreich vorhandenen groben Konkavitäten z. T. die feineren Unterschiede der idealen Ebene überdeckt. Auch dies ist gewiß eine allgemein lehrreiche Erfahrung (vgl. S. 436).

Weitere interessante Aufwachsungen, an denen sinngemäß derartige Überlegungen angestellt werden müssen, sind gerade am System  $KClO_3$ - $KMnO_4$  von mir (149) bearbeitet. Hier mußte sogar für den Fall der in ihrer Struktur besonders niedrig symmetrischen Flächen  $\{110\}$  ein schematisch nach den ROYERSCHEN Forderungen

aufgestelltes Verwachsungsgesetz gänzlich umformuliert werden: eine eigentliche Netzebenenanalogie im Sinne der statischen Theorie gibt es dann gar nicht mehr.

Ein direkter, experimenteller Beweis für eine derartige Ionenketteninduzierung kann in einem von mir gerade in diesen genannten Beispielen gemachten Befund gesehen werden. Es ist das das Auftreten skelettartiger Bildungen beim Aufwachsen, die, wie ausdrücklich bemerkt werden muß, nach dem Befund des Experiments nicht etwa erste, sondern späte Ausscheidungsprodukte auf den Trägerflächen sind. Die Richtung der Skelettachsen geht stets in bester Übereinstimmung mit dem Strukturbild der Trägerfläche deren (geradlinigen oder gebrochenen) Ionenketten  $+ - + - + \dots$  parallel.

Kettenförmige Aufreihungen von Gitterbausteinen hatte kürzlich auch J. EHLERS (34) an einem Molekülgitter ( $As_2O_3$ ) zur Erklärung wachstumskinetischer Erfahrungen zu Hilfe genommen.

Aus diesen Beobachtungen und Überlegungen kann man die nachstehenden Folgerungen für heteropolare Gitter ziehen:

Der primäre Vorgang bei der Entstehung orientiert aufwachsender Ionengitter auf ebensolchen ist die induzierte Anlage von Ionenketten  $+ - + - \dots$  auf Grund einer „eindimensionalen Struktur analogie“. Diese Ketten lagern sich nebeneinander nach dem Strukturgesetz der Trägerfläche. Der Widerstreit mehrerer Tendenzen ist möglich. Statistische Auswertung von Aufwuchsversuchen kann dann das tatsächliche Auftreten verschiedener, wenn auch ähnlicher „Gesetze“ aufzeigen. Unklarheiten über ein Verwachsungsgesetz auf Grund allgemein beobachteter (aber nicht genauer ausgewerteter) Schwankungen können so erklärt werden. Maschen-gesetzmäßigkeiten sind jedenfalls etwas Sekundäres.

Übrigens lassen die besonderen Verhältnisse der aus der Adsorptionsschicht an diskreten Stellen durch Keimbildung entstandenen „Kontakt“- oder vielleicht auch „Zwischenschicht“ mit ihren z. T. „anormalen“ und mit Spannungen geladenen Strukturen noch etwas anderes voraussehen. Die „richtende Kraft“ von Gitterlinien, bisher am Idealgitter behandelt, kann durch die eingefrorenen Verzerrungen der A-Schicht eine Ablenkung erfahren derart, daß ein in zweiter Schicht gebildeter Netzebenenkeim keine ideale Lage mehr haben kann bzw. zu haben braucht. Ein Gesetz ist dann immer nur ein ideales, seine Ermittlung eine Sache der Statistik. Diese naturgegebenen Fehler tragen zu den wirklich beobachteten Schwankungen ebenso bei wie die durch Störstellen aller Art gegebenen Wirkungen.



## Schriftenverzeichnis zu Teil II

(Man vergleiche die einleitenden Bemerkungen zum Verzeichnis des Teils I. Hand- und Lehrbücher sowie einschlägige Sammelberichte sind im Anschluß an die des I. Teils durchlaufend beziffert.)

- 19\*. A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, (Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. Deutsche Ausgabe, Leipzig 1931.
- 20\*. J. H. DE BOER, Electron emission and adsorption phenomena. Cambridge 1935<sup>1)</sup>.
- 21\*. O. BLÜH u. N. STARK, Die Adsorption. (Slg. VIEWEG, Tagesfragen usw., Heft 93.) Braunschweig 1929.
- 22\*. H. DOHSE u. H. MARK, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern. Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. v. EUCKEN u. WOLF. Bd. 3, 1. Teil, Abschnitt 1. Leipzig 1933.
- 23\*. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie. 2. Aufl. Leipzig 1922.
- 23a\*. —, Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. Band I. 4. Aufl. Berlin 1930.
- 24\*. G. FRIEDEL, Leçons de Cristallographie. Paris 1926.
- 25\*. E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation. (Kolloidforschg. in Einzeldarst., Bd. 7.) Leipzig 1928.
- 26\*. E. SAUTER, Heterogene Katalyse. (Wiss. Forschungsber., nw. Reihe, Bd. 23.) Dresden-Leipzig 1930.
- 27\*. H. TERTSCH, Trachten der Kristalle. Forschungen zur Kristallkunde, Heft 1. Berlin 1926.
- 28\*. M. VOLMER, Molekulartheorie der Grenzflächen. I. Die Phys. in regelm. Ber. 1, 141—152. 1933.
- 29\*. The adsorption of gases by solids. A general discussion. Trans. Farad. Soc. **28**, 131—447; 1932.
- 30\*. Die heterogene Katalyse. (Vorträge, 34. Vers. Dtsch. Bunsen-Ges.) Z. Elchem. **35**, 527—741; 1929.
- 31\*. Ideal- und Realkristall. Sonderheft: Z. Krist. A **89**, 193—409; 1934.
- 31a\*. Ideal- und Realkristall. Diskussionsbeiträge. Ebenda A **93**, 161—228; 1936.

1. D. BALAREW, Die innere Adsorption an Salzkristallen. Z. Krist. A **89**, 268 bis 281; 1934, u. a.
2. TH. V. BARKER, Untersuchungen über regelmäßige Verwachsungen. Z. Krist. **45**, 1—59; 1908.
3. H. BAUMHAUER, Über die verschiedenen Modifikationen des Carborundums und die Erscheinung der Polytypie. Z. Krist. **55**, 249—259; 1915.
4. J. S. BEEKLEY u. H. S. TAYLOR, The adsorption of silver salts by silver iodide. Journ. Phys. Chem. **29**, 942—954; 1925.
5. E. BERL u. L. REINHARDT, Über die Natur der aktiven Kohlen. II. Z. phys. Chem. A **166**, 81—96; 1933.
6. G. BODLÄNDER, Über feste Lösungen. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **12**, 52—114; 1898.

<sup>1)</sup> War mir bisher leider noch nicht zugänglich. (Vgl. Die Naturwiss. 1935, 657.)

7. J. BÖHM, Röntgenographische Untersuchung der mikrokristallinen Eisenhydroxydminerale. *Z. Krist.* **68**, 567—585; 1928.
8. J. H. DE BOER, Adsorptie van gassen aan kristalvlakken van heteropolair opgebouwde kristallen. *Physica* **8**, 145—156; 1928.
9. —, Adsorptionserscheinungen an vakuumsublimierten Bariumfluoridschichten und der Aufbau dieser Schichten. *Z. phys. Chem. B* **14**, 149—165; 1931.
10. —, Adsorption und Oberflächenreaktion von Alizarin an vakuumsublimierten Erdalkalihalogenuid-Schichten. *Ebenda B* **15**, 281—299; 1932.
11. —, Oberflächenbestimmung und Adsorption an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten. *Ebenda B* **15**, 300—310; 1932.
12. —, Vergleichende Nitrophenol- und Jodadsorption an vakuumsublimierten Bariumchloridschichten. *Ebenda B* **17**, 161—171; 1932.
13. —, Lichtabsorption und Adsorptionsenergie. *Ebenda B* **18**, 49—52; 1932.
14. — u. J. F. H. CUSTERS, Die Änderung der Lichtabsorption von Jod durch Bindung. *Ebenda B* **21**, 208—224; 1933.
15. — u. —, Über die Natur der Adsorptionskräfte. *Ebenda B* **25**, 225—237; 1934.
16. — u. —, Lichtabsorptionskurven von adsorbierten Paranitrophenolmolekülen und deren Analyse. *Ebenda B* **25**, 238—250; 1934.
17. — u. C. J. DIPPEL, Die Adsorption von Cäsium an Calciumfluoridschichten. *Ebenda B* **21**, 278—291; 1933.
18. — u. —, Oberflächenbestimmung durch Adsorption von Wassermolekülen. *Ebenda B* **25**, 399—410; 1934.
19. — u. M. C. TEVES, Die Beeinflussung der lichtelektrischen Eigenschaften des Cäsiums durch Adsorption an Salzsichten. *Z. Phys.* **65**, 489—505; 1930.
20. — u. C. F. VEENEMANS, Adsorption of alkali metals on metal surfaces. II. Dipole moment of adsorbed Cs-ions; adsorption isotherm. *Physica* **1**, 953—959; 1934. III. Adsorption energy of the ions. *Ebenda S.* 960—965. IV. Adsorption of atoms next to ions. *Ebenda* **2**, 521—528; 1935. V. Influence of temperature on the normal photoelectric effect. *Ebenda S.* 529—534.
- 21a. L. DE BROUCKÈRE, Sur l'adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines. *Ann. de chim.* **19**, 79—204; 1933.
- 21b. —, Sur l'adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines. Influence du signe de la charge électrique de l'adsorbant. *Compt. rend.* **198**, 822—824; 1934.
22. H. E. BUCKLEY, The effect of ionic impurities on the crystal habit of  $\text{KClO}_3$ . *Z. Krist. A* **82**, 37—46; 1932.
23. W. BÜSSEM u. F. KÖBERICH, Die Entwässerung des Brucits. *Z. phys. Chem. B* **17**, 310—326; 1932.
24. C. W. BUNN, Adsorption, oriented overgrowth and mixed crystal formation. *Proc. R. Soc. London A* **141**, 567—593; 1933.
25. G. M. CARDOSO, Über die Raumgruppe des Stauroliths und seine gesetzmäßige Verwachsung mit Cyanit. *Ber. math.-phys. Kl. sächs. Ges. d. Wiss.* **80**, 165—199; 1928.
26. H. CASSEL, Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes. *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **6**, 104—123; Berlin 1927.
27. —, Oberflächenchemie. (Nobelvortrag von Prof. Dr. I. LANGMUIR.) *Die Naturwiss.* **22**, 299—300; 1934.
28. C. W. CORRENS, Über die Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. *Sitz.-Ber. preuß. Akad. d. Wiss.* 1926, 81—88.

29. U. DEHLINGER, Der Übergang von metallischer zu heteropolarer Bindung. *Z. Elchem.* **41**, 344—346; 1935.
30. M. DUBININ, Adhäsionskräfte in Lösungen. IX. Über die Adsorption von Stoffen aus verdünnten wässrigen Lösungen in Gegenwart von Nichtelektrolyten. *Z. phys. Chem.* **128**, 266—284; 1927.
31. —, Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XIII. Adsorption aus gemischten Elektrolytlösungen. *Ebenda* **135**, 24—34; 1928.
32. F. DURAC, Über Adsorption von Gasen an Natriumchlorid und wässriger Natriumchloridlösung. *Ann. Phys. (4)* **87**, 307—384; 1928.
33. — u. G. TSCHOEPE, Zur Frage des Verlaufs von Adsorptionsisothermen an Bleichlorid als Adsorbens. *Die Naturwiss.* **24**, 156—157; 1936.
34. J. EHLERS, Beitrag zur Kenntnis des Kristallwachstums aus der Dampfphase. *Dissert.* Kiel 1935.
35. H. EHRENBERG, Orientierte Verwachsungen von Magnetkies und Pentlandit. *Z. Krist. A* **82**, 309—315; 1932.
36. O. ERBACHER, Untersuchung kinetischer Vorgänge an Metalloberflächen mittels radioaktiver Methoden. *Z. Elchem.* **38**, 512—534; 1932 (vgl. später: *Z. phys. Chem. A* **163**, 196—214; 1933).
- 36a. —, Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen. *Z. phys. Chem. A* **163**, 215—230; 1933.
37. K. FAJANS u. K. VON BECKEATH, Oberflächenkräfte bei heteropolaren Kristallgittern: Adsorption von Bleisotopen an kolloidalen Silberhalogeniden. *Z. phys. Chem.* **97**, 478—502; 1921.
38. — u. P. BEER, Das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 3486—3497; 1913.
39. — u. T. ERDEY-GRÜZ, Über die Adsorption von Ionen, insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe an salzartigen Verbindungen. *Z. phys. Chem. A* **158**, 97—151; 1932.
40. — u. F. RICHTER, Das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen. II. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 700—716; 1915.
41. W. FEITKNECHT, Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten. *Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem.* **29**, H. 2. Berlin 1930.
42. A. E. FERSMANN, Die Schriftstruktur der Granitpegmatite und ihre Entstehung. *Z. Krist. A* **69**, 77—104; 1929.
- 43a. G. J. FINCH u. A. G. QUARRELL, The structure of magnesium, zinc and aluminium films. *Proc. R. Soc. London A* **141**, 398—414; 1933.
- 43b. — u. —, Crystal structure and orientation in zinc-oxide films. *Proc. Phys. Soc.* **46**, 148—162; 1934.
44. R. FRICKE, Zur Ausscheidung von Kristallen und Gasen aus übersättigten Lösungen. *Koll.-Zs.* **68**, 165—168; 1934.
45. CL. FRONDEL, Some instances of incrustations selective upon crystal forms. *Amer. Mus. Novit.*, Nr. 695. 1934.
46. —, Oriented intergrowth and overgrowth in relation to the modification of crystal habit by adsorption. *Amer. J. Sci. (5)* **30**, 51—56; 1935.
47. E. GÄCKEL, Die strukturelle Bedingtheit und Kinematik des schriftgranitischen Kristallwachstums. *Dissert.* Greifswald, 1931.
48. A. GANGULI, Zur Kritik der Adsorption. *Koll.-Zs.* **71**, 275—279; 1935.
49. A. GEHRTS, Das Wandern von adsorbierten Atomen längs der Grenzflächen fester Körper. *Z. techn. Phys.* **15**, 457—461; 1934.
50. C. GOTTFRIED u. E. HERLINGER, Über gesetzmäßige Verwachsungen. *Festschr. V. GOLDSCHMIDT.* Heidelberg 1928, 127—134.

51. L. GRAF, Kinetik und Mechanismus der allotropen Umwandlung im System Palladium-Kupfer. (Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen mit 40–50 At-Proz. Pd.) Phys. Zs. **36**, 489–498; 1935.
52. F. GRANDJEAN, L'orientation des liquides anisotropes sur les cristaux. Bull. Soc. fr. Min. **39**, 164–213; 1916.
53. —, Deuxième note sur l'orientation des liquides anisotropes au contact des cristaux. Ebenda **40**, 69–105; 1917.
54. E. GROSS u. N. GROSS, Die Atomordnung des Kupferkieses und die Struktur der Berührungsdflächen gesetzmäßig verwachsener Kristalle. N. Jb. Min. Beil.-Bd. **48**, 113–135; 1923.
55. J. W. GRÜNER, Structural reasons for oriented intergrowths in some minerals. Amer. Mineralog. **14**, 227–237; 1929.
56. F. HABER, Diskussionsbemerkung. Z. Elchem. **20**, 521; 1914 (vgl. Journ. Soc. chem. Industr. **33**, 50; 1914).
57. O. HAHN, Gesetzmäßigkeiten bei der Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen und ihre Beziehung zur radioaktiven Fällungsregel. (Nach gemeinsam mit Hrn. O. ERBACHER und Frl. N. FEICHTINGER ausgeführten Versuchen.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2014–2025; 1926.
58. —, Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen an kristallinen Niederschlägen. Z. angew. Chem. **43**, 871–875; 1930.
59. — u. L. IMRE, Über die Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen. III. Der Adsorptionssatz, Anwendungen, Ergebnisse und Folgerungen. Z. phys. Chem. A **144**, 161–186; 1929.
60. N. A. HELD u. W. D. DJATSCHKOW, Untersuchung der Adsorption organischer Substanzen auf Kristalloberflächen. I. Der Einfluß von Elektrolyten auf die Adsorption von Nonylsäure auf BaSO<sub>4</sub>. C. R. Acad. Sci., URSS, **1**, 193–198; 1934. (Nach Chem. Zbl. 1934 II 2198.)
61. — u. K. N. SAMOCHWALOV, . . . II. Der Einfluß von Elektrolyten auf die Adsorption von Oktylalkohol auf Ag<sub>2</sub>S, HgS, BaSO<sub>4</sub> sowie von Nonylsäure auf Ag<sub>2</sub>S. Ebenda **1**, 263–266; 1934. (Chem. Zbl. 1934 II, 3366.)
- 61a. — u. —, Untersuchungen über die Adsorption von organischen Stoffen auf Kristalloberflächen. 3. Mitteilung. Die Adsorption von Natriumlaurat an BaSO<sub>4</sub>. Koll.-Zs. **72**, 13–17; 1935.
62. E. HERLINGER, Über Beziehungen zwischen Kristallfehlern und Wachstumseinstellung eines Kristalls. Z. Krist. A **92**, 372–379; 1935.
- 62a. —, Zur Struktur des realen Makrokristalls. (Untersucht wird die Entstehungsgeschichte der Gitterblöcke.) Ebenda, 380–386.
63. G. v. HEVESY, Über den Austausch der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen. Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., IIa, **124**, 131 bis 139; 1915.
64. R. HOCART, Orientation de l'arsénolite et de la sénarmontite par le mica. Compt. rend. **196**, 1234–1235; 1933.
65. K. HOROVITZ, Die Untersuchung der Kristallstruktur mittels radioaktiver Substanzen. (Vorl. Mitt.) Sitz. Ber. Akad. d. Wiss. Wien, IIa **132**, 375–385; 1924.
66. — u. F. PANETH, Über Adsorptionsversuche mit Radioelementen. Z. phys. Chem. **89**, 513–528; 1915.
67. W. W. JACKSON u. J. WEST, The crystal structure of muscovite-KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>. Z. Krist. A **76**, 211–227; 1930.
68. A. JOHNSEN, Über das Wachstum von Jodkaliumkristallen auf Muscovit. Zbl. Min. **1914**, 490–492.



69. A. KEMPER, Über Adsorption. *Z. phys. Chem. A* **169**, 275—286; 1934.
70. J. F. KING u. P. R. PINE, The adsorption of thorium B by thallium halide crystals in the presence of various ions. *Journ. Phys. Chem.* **37**, 851—874; 1933.
71. — u. U. T. GREENE, The effect of the alkaline earths ions on the adsorption of thorium B by silver bromide crystals. *Ebenda*, 1047—1059.
72. F. KIRCHNER u. H. LASSEN, Über eine neue Interferenzerscheinung beim Durchgang schneller Elektronen durch Kristalle. *Ann. Phys. (5)* **24**, 113—123; 1935.
73. V. KOHLSCHÜTTER, Über topochemische Reaktionen. *Koll.-Zs.* **42**, 254—268; 1927. *Helv. Chim. Acta* **12**, 512—529; 1929.
74. N. H. KOLKMEIJER u. J. W. A. VAN HENGEL, Über das reguläre und das hexagonale Silberjodid. *Z. Krist. A* **88**, 317—322; 1934.
75. I. M. KOLTHOFF, Die Adsorption der starken Elektrolyten an reiner aschenfreier Kohle. *Z. Elchem.* **33**, 497—501; 1927.
76. —, Theory of coprecipitation. The formation and properties of crystalline precipitates. *Journ. Phys. Chem.* **36**, 860—881; 1932.
77. —, De vorming en eigenschappen van neerslagen. Theorie der coprecipitatie. *Chem. Weekblad* **29**, 286—291, 307—310, 332—338, 346—348, 362—363, 378—380, 395—400, 442—448; 1932.
78. —, Austauschadsorption und Adsorptionsindikatoren. *Koll.-Zs.* **68**, 190—200; 1934.
79. —, Bildung und Eigenschaften von Niederschlägen. Theorie der Mitfällung. II. III. IV. V. *Chem. Weekblad* **31**, 230—237, 244—251, 395—400, 526—533, 550—558; 1934.
80. —, W. VON FISCHER u. CH. ROSENBLUM, The adsorption of wool violet (4BN) by lead sulfate and the influence of the adsorbed dye on the speed of kinetic exchange. *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 832—836; 1934.
81. — u. CH. ROSENBLUM, The specific surface and the adsorbent properties of lead sulfate. *Ebenda* **55**, 851; 1933.
- 81a. — u. —, The adsorbent properties and the specific surface of lead sulfate. *Ebenda* **55**, 2656—2664; 1933.
82. — u. —, The adsorption of Ponceau 4R (New Coccine) and methylene blue by lead sulfate and the influence of adsorbed Ponceau on the speed of kinetic exchange. *Ebenda* S. 2664—2672.
83. — u. —, The mechanism of the aging of freshly prepared lead sulfate crystals. *Phys. Rev. (2)* **47**, 631; 1935.
84. — u. E. B. SANDELL, Studies in coprecipitation. III. IV. V. VI. *Journ. Phys. Chem.* **37**, 153—170, 443—458, 459—473, 723—733; 1933.
85. H. R. KRYT, Molekulare Orientierung in der Adsorptionsschicht und heterogene Katalyse. *Z. Elchem.* **35**, 539—542; 1929.
86. — u. P. C. VAN DER WILLIGEN, Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. Das Silberjodidsol. *Z. phys. Chem. A* **139**, 53—63; 1928.
87. W. KURZ, Chemisch-röntgenographische Untersuchung am „blauen Kupferglanz“. *Z. Krist. A* **92**, 408—434; 1935.
88. E. LANGE u. P. W. CRANE, Die elektrische Ladung des Silberjodids in gesättigten Silberjodidlösungen. *Z. phys. Chem. A* **141**, 225—248; 1929.
89. W. LANGE u. E. MÜLLER, Über die Salze der Phosphor-hexafluorwasserstoffsäure,  $\text{HPF}_6$ . *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 1058—1070; 1930.
90. I. LANGMUIR, Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **54**, 2798—2832; 1932.
91. — u. J. B. TAYLOR, The mobility of caesium atoms adsorbed on tungsten. *Phys. Rev. (2)* **40**, 463—464; 1932.

92. H. LASSEN, Flächengitterinterferenzen mit Elektronenstrahlen an dünnen Silberschichten. *Phys. Zs.* **35**, 172—175; 1934.
93. — u. L. BRÜCK, Herstellung von dünnen Silbereinkristallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen. *Ann. Phys.* (5) **22**, 65—72; 1935.
94. — u. —, Erwiderung zu der vorstehenden Bemerkung von Herrn L. ROYER zu unserer Arbeit: . . . . . Ebenda **23**, 18—20; 1935.
95. J. E. LENNARD-JONES, Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. *Trans. Farad. Soc.* **28**, 333—359; 1932.
96. O. J. LEYPUNSKY, VAN DER WAALSsche, aktivierte und atomare Adsorption von Wasserstoff an Kupfer und Nickel und ihr Einfluß auf den Photoeffekt. *Acta physicochim. USSR* **2**, 737—760; 1935 (nach *Physikal. Ber.*).
97. TH. LIEBISCH, Optische Beobachtungen an Quarz. *Sitz. Ber. preuß. Akad. d. Wiss.* 1916, 870—883.
98. F. LONDON, Über die atomtheoretische Deutung der Adsorptionskräfte. *Die Naturwiss.* **18**, 1099—1100; 1930.
99. —, Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte. *Z. phys. Chem. B* **11**, 222—251; 1931.
100. J. M. MACAULAY, Über die Haftfähigkeit von Oberflächen. *Journ. R. techn. Coll.* **3**, 353—371; 1935 (nach *Physikal. Ber.*).
101. R. MARC, Über die Kristallisation aus wässrigen Lösungen. I. II. III. IV. *Z. phys. Chem.* **61**, 385—398; 1908. **67**, 470—500; 1909. **68**, 104—114; 1909 (mit W. WENK). **73**, 685—723; 1910.
102. —, Über die Adsorption an Kristallen. V. Mitteilung: Über die Kristallisation aus wässrigen Lösungen. Ebenda **75**, 710—732; 1911.
103. —, Über Adsorption und gesättigte Oberflächen. Ebenda **81**, 641—694; 1913.
104. G. MASING, Struktur der Eutektika. *Die Naturwiss.* **11**, 232—233; 1923.
105. R. F. MEHL, E. L. McCANDLESS u. F. N. RHINES, Orientation of oxide films on metals. *Nature* **134**, 1009; 1934.
106. O. MÜGGE, Über einige regelmäßige Verwachsungen der Glimmer mit anderen Substanzen. *Zbl. Min.* 1902, 353—357.
107. —, Die regelmäßigen Verwachsungen von Mineralien verschiedener Art. *N. Jb. Min. Beil.-Bd.* **16**, 335—475; 1903.
108. — Über Quarz als geologisches Thermometer und die Bedeutung der Zusammensetzungsfläche von Zwillingen. *Zbl. Min.* 1921, 641—648.
109. —, Zwillingsbau amethystartiger Quarze mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur. *Z. Krist. A* **83**, 460—484; 1932.
110. —, Zwillingsbau magmatischer Quarze mit Rücksicht auf ihre Entstehungstemperatur. Ebenda **A 84**, 98—108; 1932.
111. Z. C. MUTAFTSCHIEW, Über die Auskristallisierung von NaBr aus übersättigten Lösungen. II. *Z. phys. Chem. A* **169**, 186—188; 1934.
112. G. NATTA, Ein besonderer Typus von unbeständigen Mischkristallen mit anomalen Gitterkonstanten. *Die Naturwiss.* **30**, 527—528; 1935.
113. —, Le interferenze dei raggi di elettroni nella determinazione della struttura reticolare di sostanze organiche. *Gazz. chim. ital.* **65**, 182—198; 1935.
114. P. NIGGLI, Beziehungen zwischen Wachstumsform und Struktur der Kristalle. *Z. anorg. Chem.* **110**, 55—80; 1919.
115. —, Stereochemie der Kristallverbindungen. II. Komplexe Verbindungen AB. *Z. Krist. A* **90**, 415—432; 1935.
116. —, Diskussionsbemerkung zum allgemeinen Thema: Ideal- und Realkristalle. *Z. Krist. A* **93**, 221—227; 1936.

117. H. OTT, Das Gitter des Karborunds (SiC). I. II. III. Z. Krist. A **61**, 515—531; 1925. **62**, 201—217; 1925. **63**, 1—18; 1926.
118. F. PANETH, Über die chemischen Reaktionen der Radioelemente. Jahrb. Radioakt. u. Elektron. **11**, 451—470; 1915.
119. —, Die Verwendung von Radioelementen als Indikatoren. Z. angew. Chem. **42**, 189—192; 1929.
120. — u. A. RADU, Über die Adsorption von Farbstoffen an Diamant, Kohle und Kunstseide. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1221—1225; 1924.
121. — u. W. THIMANN, Über die Adsorption von Farbstoffen an Kristallen. Ebenda S. 1215—1220.
122. — u. W. VORWERK, Über die Dicke der adsorbierten Schicht bei der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen. Z. phys. Chem. **101**, 480—488; 1922.
123. M. PEACOCK u. R. SCHROEDER, Über die kristallographischen Elemente des Carborund. Zbl. Min. 1934 A, 113—121.
124. E. PIETSCH, A. KOTOWSKI u. G. BEHREND, Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. IV. Experimenteller Nachweis der Adlineation durch topochemische Reaktionen. Z. phys. Chem. B **5**, 1—13; 1929. Z. Elchem. **35**, 582—584; 1929.
125. A. PINKUS u. L. DE BROUCKÈRE, Sur l'adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines. Bull. cl. d. sci. Acad. r. de Belg. (5) **13**, 415—440; 1927 und Journ. chim. phys. **25**, 605—640; 1928.
126. R. F. REED u. S. C. HORNING, Adsorption of potassium chromate on zinc. Journ. Phys. Chem. **33**, 136—137; 1929.
127. F. RINNE, Bemerkungen zur orientierenden Wirkung der Kristallfelder des Steinsalzes und des Sylvins. Zbl. Min. 1921, 577—580.
128. —, Röntgenographische Diagnostik beim Brennen von Kalkstein, Dolomit, Kaolin und Glimmer. Z. Krist. **61**, 113—124; 1925.
129. L. ROYER, Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes. Bull. Soc. fr. Min. **51**, 7—159; 1928.
130. —, Nouvelles observations sur l'orientation de cristaux se déposant au contact d'un clivage de mica ou de chlorite. Compt. rend. **194**, 620—621; 1932.
131. —, Sur l'orientation des cristaux de substances organiques se déposant au contact d'un minéral à structure ionique. Ebenda **196**, 282—284; 1933. Mit: Remarque au sujet de la note précédente (G. FRIEDEL) S. 284—285.
132. —, De la différence qui existe entre un mica et une argile quant à l'orientation possible de cristaux se déposant sur eux. Ebenda S. 552—554.
133. —, Sur l'orientation de certains cristaux par l'hydrargillite. Particularité dans l'orientation de cristaux se déposant au contact de calcite maclée. Ebenda S. 709—710.
134. —, Eine Bemerkung zu der Arbeit von H. LASSEN und L. BRÜCK: „Herstellung von dünnen Silbereinkristallen und ihre Untersuchung mit Elektronenstrahlen.“ Ann. Phys. (5) **23**, 16—17; 1935.
135. O. RUFF, Der Einfluß von Fremdstoffen im Kristallgitter. Z. anorg. Chem. **185**, 387—394; 1930.
136. — u. E. ASCHER, Einfluß der Bildung von Mischkristallen und Adsorptionsverbindungen. Z. anorg. Chem. **185**, 369—386; 1930.
137. E. RUPP, Experimentelle Untersuchungen zur Elektronenbeugung. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **9**, 79—122. Berlin 1930.
138. CH. H. SAYLOR, Calcite und Aragonite. Journ. Phys. Chem. **32**, 1441—1460; 1928.
139. E. SCHIEBOLD, Kristallstruktur der Silikate. I. II. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **11**, 352—434; 1932. **12**, 219—296; 1933.

140. E. SCHIEBOLD u. G. M. CARDOSO, Über die gesetzmäßige Verwachsung von Staurolith mit Cyanit und ihre Begründung durch die Kristallstruktur beider Mineralien. *Dies. Fortschr.* **13**, 61—62; 1928.
141. G. C. SCHMIDT, Die Wanderung der Ionen in festen Elektrolyten. *Z. Elchem.* **30**, 440—443; 1924.
142. G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, Zur Topochemie der Kontaktkatalyse. I. *Z. phys. Chem. B* **1**, 385—408; 1928. *Z. Elchem.* **35**, 135—141; 1929.
143. — u. —, III. Die Lokalisierung der Katalysatorwirkung vom Standpunkt des Experiments. *Ebenda*, 573—582.
144. — u. L. RUDOLPH, V. Hydrierungsaktivität, Größe und Struktur von Nickeloberflächen. *Z. phys. Chem. B* **12**, 427—448; 1931.
145. —, G. PIETSCH u. E. JOSEPHY, VI. Zur Nachweisbarkeit der Adlineation durch radioaktive Indikatoren. *Ebenda B* **13**, 13—17; 1931.
146. H. SEIFERT, Über Struktur und Aufwachsungen von Salzen des Typus  $RPF_6$ . *Dies. Fortschr.* **15**, 70—72; 1931.
147. —, Die Bildung „anomaler Mischkristalle“ als Ursache von geochemischer Tarnung und Lumineszenz. *Die Naturwiss.* **21**, 194; 1933.
148. —, Geochemische Tarnung in anomalen Mischkristallen. *Tscherm. Min.-petr. Mitt.* **45**, 191—208; 1934.
149. —, Über regelmäßige Aufwachsungen und anomale Mischkristalle im System  $KClO_3$ — $KMnO_4$  und über ihre Bedeutung für die allgemeine Theorie solcher Verwachsungen. (In Vorbereitung für *Z. Krist.*)
150. M. SETTELE, Über Natronsalpeter und seine Aufwachsung auf Calcit. *N. Jb. Min. Beil.-Bd. A* **61**, 227—276; 1930.
151. S. E. SHEPPARD, R. H. LAMBERT u. R. L. KEENEN, The adsorption of organic materials to the silver halides. *Journ. Phys. Chem.* **36**, 174—184; 1932.
152. C. A. SLOAT u. A. W. C. MENZIES, Phenomena due to forces at crystal faces as studied by mutual orientation. *Journ. Phys. Chem.* **35**, 2005—2021; 1931.
153. — u. —, Adsorption of solutes by crystals in relation to compatibility of space lattice. *Ebenda* **8**, 2022—2025.
154. A. SMEKAL, Kristallbaufehler und Aktivzentren heterogener Katalyse. *Z. Elchem.* **35**, 567—572; 1929.
155. K. SPANGENBERG, Unsere Kenntnisse von den Vorgängen beim Brennen von Kaolin. *Keram. Rundschau* 1927, Nr. 21 ff.
156. M. v. STACKELBERG, Die Struktur des Aluminiumcarbids  $Al_4C_3$ . *Dies. Fortschr.* **18**, 35—36; 1933.
157. J. G. STRACHAN, Das Altern einer Glimmeroberfläche. *Journ. R. techn. Coll.* **3**, 343—352; 1935. (Nach Physikal. Ber.)
158. I. N. STRANSKI, Bemerkungen über den Zusammenhang zwischen aktiven Zentren und Lockerstellen an Kristallen. *Z. Elchem.* **36**, 25—26; 1930.
159. — u. R. KAISCHEW, Gleichgewichtsform und Wachstumsform der Kristalle. *Ann. Phys. (5)* **23**, 330—338; 1935.
160. — u. —, Kristallwachstum und Kristallkeimbildung. *Phys. Zs.* **36**, 393—403; 1935.
161. — u. Z. C. MUTAFTSCHIEW, Zur Passivitätsfrage der Metalle. *Z. Elchem.* **35**, 393—395; 1929.
162. M. STRAUMANIS u. N. BRAKŠS, Der Aufbau des Zink-Cadmium-Eutektikums. *Z. phys. Chem. B* **30**, 117—131; 1935.
163. R. SUHRMANN, Über den äußeren Photoeffekt an adsorbierten Schichten. *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **13**, 148—222. Berlin 1934.



164. G. TAMMANN, Über den Ionenaustausch an der Oberfläche von Mineralien. *Z. anorg. Chem.* **113**, 149—162; 1920.
165. —, Chemische Veränderungen auf Gleit- und Spaltebenen von Kristallen. *Ebenda* **130**, 87—92; 1923.
166. —, Die Änderung der Adsorption von Farbstoffen an Nickeldrähten beim Übergang der Nickeldrähte vom harten in den weichen Zustand. *Ebenda* **223**, 222—224; 1935.
167. H. S. TAYLOR, Über aktive Stellen an Katalysatoren. *Z. Elchem.* **35**, 542—549; 1929.
168. J. B. TAYLOR u. I. LANGMUIR, The evaporation of atoms, ions and electrons from caesium films on tungsten. *Phys. Rev. (2)* **44**, 423—458; 1934.
169. J. TERWELLEN, Über Adsorption. *Z. phys. Chem. A* **153**, 52—67; 1934.
170. J.-J. TRILLAT u. H. MOTZ, Formation et structure de couches mono-ou bimoléculaires de corps gras sur les surfaces métalliques. *Compt. rend.* **200**, 1299 bis 1301; 1935.
171. — u. —, Sur les erreurs d'interprétations dans les diagrammes électroniques des substances organiques. *Ebenda* **200**, 1466—1468; 1935. (Vgl. auch: *Ann. de phys. (11)* **4**, 273—304; 1935 und *Z. Krist. A* **91**, 248—254; 1935.)
172. L. TRONSTAD, Die Untersuchung von dünnen Oberflächenfilmen auf Metallen mit Hilfe von reflektiertem polarisiertem Licht. *Trans. Farad. Soc.* **29**, 502—514; 1933.
- 173a. H. UNGEMACH, Sur certains minéraux sulfates du Chili. *Bull. Soc. fr. Min.* **58**, 97—221; 1935.
- 173b. —, Sur la syntaxie et la polytypie. *Z. Krist. A* **91**, 1—22; 1935.
174. J. J. P. VALETON, Kristallwachstum und chemische Affinität. *Phys. Zs.* **21**, 606—608; 1920.
175. E. J. W. VERWEY, Ionenadsorption und Austausch. *Koll.-Zs.* **72**, 187—192; 1935.
176. — u. H. R. KRUYT, Zur Kenntnis der elektrischen Doppelschicht bei Kolloiden. V. Die Aufnahme von Ionen flockender Elektrolyte durch die Teilchen des Silberjodid-Sols. *Z. phys. Chem. A* **167**, 312—328; 1933.
177. M. VOLMER, Zum Problem des Kristallwachstums. *Z. phys. Chem.* **102**, 267 bis 275; 1922.
178. —, Über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse. *Z. Elchem.* **35**, 555—561; 1929.
179. —, The migration of adsorbed molecules on surfaces of solids. *Trans. Farad. Soc.* **28**, 359—363; 1932.
180. W. WENK, Über die Beeinflussung der Kristallisationsgeschwindigkeit und des Kristallhabitus des Kaliumsulfates durch Lösungsgeossen. *Z. Krist.* **47**, 124—162; 1909.
181. B. WHIPP, The adsorption of iodine by potassium iodide. *Proc. R. Soc. London A* **141**, 217—232; 1933.
182. P. M. WOLF u. N. RIEHL, Adsorptionsvermögen und Grafitstruktur des Kohlenstoffs. *Z. angew. Chem.* **45**, 400—401; 1932.
183. P. WULFF u. K. SEIDL, Adsorption als Primärvorgang der photographischen Entwicklung. *Z. wiss. Phot.* **28**, 239—291; 1930.
184. R. W. G. WYCKOFF u. R. B. COREY, The crystal structure of thiourea. *Z. Krist. A* **81**, 386—395; 1932.

## Berichtigungen

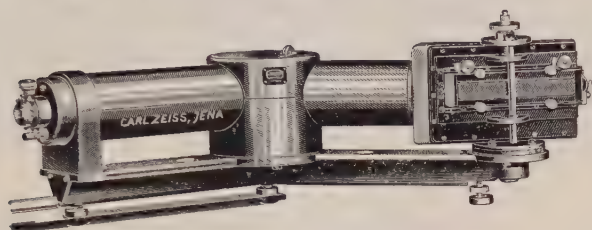
1. In dem Autoreferat „Petrographische Untersuchungen an Tonen“ von CARL W. CORRENS muß die Reihenfolge der Mineralien auf Seite 36, Zeilen 26 und 27 von oben: „Kalkspat, Quarz, Glimmer, Halloysit . . .“ heißen.

2. In dem Sammelreferat von SCHLOSSMACHER ist auf den Seiten 82, 85, 88, 98, 106, 111, 114 und 125 versehentlich der Vor- und Familienname des Autors MARIĆ vertauscht worden. Es muß statt M. LUKA heißen: „L. MARIĆ“.

# **ZEISS**

## **SPEKTROGRAPH**

für mineralogische  
Untersuchungen  
Modell „Qu 24“



Große Dispersion, höchste Linienschärfe  
über das ganze Spektrum, Verwendung  
von Platten normaler Glasstärke

## **Auflicht-Geräte**

für opake Objekte aller Art

## **Mikroskope**

neuzeitlicher Konstruktion  
für alle Zwecke

## **Lupen** und

## **Lupenstative**



Druckschriften und weitere Auskünfte kostenfrei

**CARL ZEISS - JENA**

BERLIN - HAMBURG - KÖLN - WIEN



Eingetr. Schutzmarke

## Dr. F. KRANTZ - Bonn

Rheinisches Mineralien-Kontor

Unter den letzten Neuerwerbungen  
sind als besonders interessant hervorzuheben:

1. 1 Serie von 50 Belegstücken des **Goldsilber-  
bergwerks Tambang Salida** bei Painau,  
**Sumatras West-Küste**, Niederl. Indien.

Von einzelnen Stufen sind Duplikate vorhanden,  
die auch einzeln abgegeben werden.

2. 1 Serie von der **Zinnsteinlagerstätte** von  
**Billiton**, Australien.

Näheres auf Anfrage!



**Die Mineralien-Niederlage**  
der Staatl. Sächs. Bergakademie  
Freiberg i. Sa., Brennhausgasse 14,  
im Mineralogisch-Geologischen Institut der Bergakademie,

empfiehlt sich zur Lieferung von:

Mineralien, Gesteinen, Erzen und Ver-  
steinerungen in ganzen Sammlungen  
und Einzelstücken,

sowie von sämtl. mineralogischen und  
geologischen Ausrüstungs- u. Gebrauchs-  
gegenständen.

Ansichtssendungen werden auf Wunsch gern zu-  
sammengestellt!

Ankauf von Mineralien und ganzen Sammlungen!  
Tauschverkehr!



# **Oscar Ahlberndt, Berlin O 27**

Tel.: E 9  
Friedrichshain 1705

**Spezialmaschinenfabrik**

Krautstraße 52

Inhaber: A. Schütt, Ing.

---

**Sämtl. Arbeitsmaschinen zur Herstellung von Präzisionsoptik.**

**Schneide-, Schleif- und Poliermaschinen zur  
Herstellung von**

**Anschliffen und Dünnschliffen**

**für Mikro- u. mikrophotographische Unter-  
suchungen.**

**Diamantpräparierte Schneidscheiben.**

## **Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine**

**Ein Nomenklatur-Kompendium**

Im Auftrage der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft  
abgefaßt von

**Dr.-Ing. W. Ehrenreich Tröger**

Privatdozenten an der Technischen Hochschule Dresden

**VI u. 360 Seiten**

Vorzugspreis für die Mitglieder der D. M. G. geh. 14.— RM.,  
geb. 16.— RM. Der Vorzugspreis gilt nur bei direkter Bestellung.

(Der Ladenpreis im Buchhandel beträgt geheftet 20.— RM.)

---

Verlag der Deutschen Mineralog. Gesellschaft e. V. in Berlin W 35  
Koester Ufer 17

Postscheckkonto: Berlin Nr. 112 678

# Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen

Herausgeberin: Schweiz. Mineralogische und Petrographische Gesellschaft.

Erscheinen halbjährlich in Heften mit 11—12 Druckbogen, unter Mitwirkung sämtlicher schweizerischer Mineralogen und Petrographen und der mineralogischen Hochschulinstitute und bringen Arbeiten aus dem Gesamtgebiet der Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, mit besonderer Berücksichtigung der Alpen.

## Bezugsbedingungen:

Für Mitglieder der Schweiz. Mineralogischen u. Petrographischen Gesellschaft gratis (Mitgliederbeitrag jährlich Fr. 20.—). Anmeldungen beim Aktuar, Prof. Dr. C. Burri, Mineralogisches Institut der E. T. H., Sonneggstr. 5, Zürich 6.

Abonnement pro Jahr (2 Hefte) Fr. 25.—. Anmeldungen beim Verlag A. G. Gebr. Leemann & Co., Zürich 2. Ältere Bände, soweit Vorrat, ebenda erhältlich.

---

---

## THE AMERICAN MINERALOGIST

### Journal of the Mineralogical Society of America

A monthly periodical devoted to articles on Mineralogy, crystallography, petrography and allied sciences. Back volumes may be purchased at \$ 3.00 per volume. Membership in the Society is \$ 3.00 per year which includes subscription price to the current volume. Volumes in recent years have contained about 600 pages. Inquiries should be sent to the treasurer.

Dr. Waldemar T. Schaller, U. S. Geological Survey, Washington, D. C., U. S. A.

Other officers of the Society for 1935 are: President, Dr. Clarence S. Ross (U. S. Geological Survey, Washington, D. C.); Vice-President, Dr. J. Ellis Thomson (University of Toronto, Toronto, Canada); Secretary, Dr. Paul F. Kerr (Columbia University, New York City); Editor, Dr. Walter F. Hunt (University of Michigan). Ann. Arbor, Michigan, U. S. A.

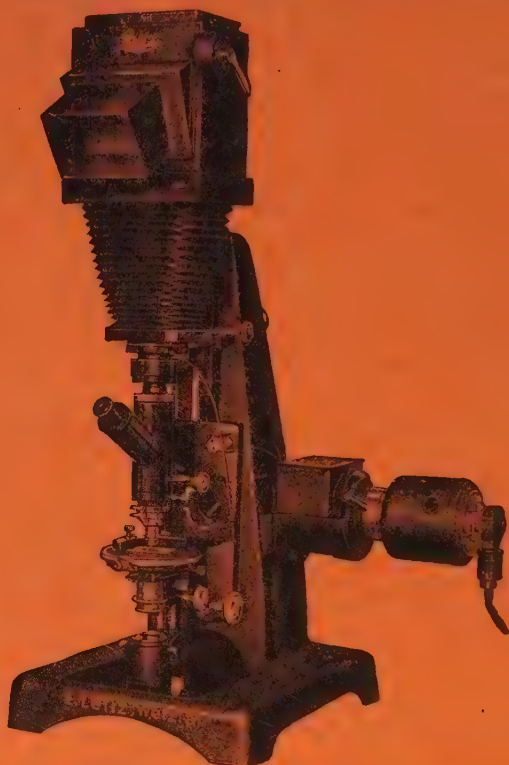
---

---

*Mitglieder der D. M. G. erhalten die Bände zu Vorzugspreisen.*

# Leitz

## KAMERA-POLARISATIONS-MIKROSKOP **Panphot** mit Spiegelreflex-Kamera



Polarisations-Mikroskop mit Drehtisch und Beobachtungs- bzw. Photo-Tubus

Eingerichtet für Gesteinsdünnschliff- und Erzanschliff-  
untersuchungen bei Hellfeld- und Dunkelfeld-Beleuchtung  
sowie im auf- und durchfallenden polarisierten Licht!

Verwendbar für schwachvergrößerte Uebersichtsauf-  
nahmen sowie Makroaufnahmen.

Ausbaufähig mit Hilfe des Spaltmikrophotometers zu Re-  
flexionsmessungen zur Diagnose von Erzmineralien,  
Kohlen usw. sowie mit Integrationstisch für planimetrische  
Materialanalyse.

Fordern Sie unser Angebot!

## **ERNST LEITZ, WETZLAR**



# Mitgliederverzeichnis

der

## Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

nach dem Stande vom 1. Januar 1936

Institute, Landesanstalten, Büchereien sind unter dem Namen der Stadt aufgeführt)

---

### A. Ehrenmitglieder

1. *Laue, M. v.*, Dr., Prof., **Zehlendorf** (Wannseebahn), Albertinenstraße 17.
2. *Brögger, W. C.*, Dr., Professor, **Baekkelaget** b. Oslo (Norwegen).
3. *Miers, Sir A. H.*, Dr., Professor, 18, Aberdare Gardens, West Hampstead, **London N. W. 6.**
4. *Spencer, L. J.*, Dr., British Museum-Natural History, Mineral Dept., Cromwell Road, South Kensington, **London S. W. 7.**
5. *Linck, G.*, Dr., Dr. rer. pol. h. c., Dr. rer. nat. h. c., Professor, Geh. Hofrat, **Jena**, Mineralog. Institut d. Universität.
6. *Brauns, R.*, Dr., Prof., Geh. Bergrat, **Bonn** a. Rhein, Eendenicher-Allee 50.
7. *Kraus, Edward H.*, Dr., Professor, Mineral. Lab., Univ. of Mich., **Ann Arbor**, Mich., U. S. A.
8. *Palache, Charles*, Professor a. d. Harvard University **Cambridge**, Mass. U. S. A., Oxford Street, Department of Mineralogy a. Petrography.
9. *Klemm, G.*, Dr., Professor, Oberbergrat, **Darmstadt** (Hessen), Wittmannstraße 15.

## B. Mitglieder

1. *Aachen* (Rhld.), Bibliothek der Technischen Hochschule, Wüllnerstraße.
2. *Aachen*, Mineralogisches Institut d. Techn. Hochschule, Wüllnerstraße 2.
3. *Adolf, Gustav*, Dr., Betriebsleiter, **Sondershausen**, Petersenschacht.
4. *Ahlfeld, F.*, Dr., Bergassessor, Privatdozent an der Universität **Marburg** (Hessen), Roserstraße 24<sup>1</sup>/<sub>2</sub>. Zur Zeit Oruro, Bolivia, Casilla 23.
5. *Ahrens, Wilhelm*, Dr., Geolog. Landesanstalt, **Berlin N 4**, Invalidenstraße 44.
6. *Aminoff, G.*, Dr., Professor, **Stockholm** 50 (Schweden), Riksmuseets mineralogiska avdelning.
7. *Amsterdam*, Geologisch Instituut der Universiteit. Nieuwe Prinsengracht 130.
8. *Andrée, K.*, Dr., Professor, **Königsberg** i. Pr., Brahmsstr. 19 I. (G.)
9. *Aranowski, Karl*, Lehrer, **Berlin-Neukölln**, Treptowerstr. 95/96.
10. *Arlt, H.*, Dr., Ministerialrat, **Berlin-Lichterfelde-Ost**, Berlinerstraße 43.
11. *Arschinoff* (Aršinov), *V.*, Professor, **Moskau**, B, Institut f. angew. Mineralogie u. Petrographie, Ordinka 32.
12. *Aulich*, Prof. Dr., Studienrat a. d. Staatl. Hüttenschule, **Duisburg**, Prinz Albrechtstr. 33.
13. *Backlund, Helge*, Dr., Prof., **Upsala** (Schweden), Geol. Inst. (G.)
14. *Baier, Ernst*, Dr. phil., Assistent am mineralog. Institut der techn. Hochschule, **Berlin-Charlottenburg**, Bismarckstr. 25.
15. *Banerji, A. K.*, Bengal Engineering College, P. O. Botanic Garden, **Sibpur**, Howrah Dist., India.
16. *Bär, Adolf*, Dr., Oberst a. D., **Asch** Ö. S. R.
17. *Bär, Otto*, Dr., **Bochum**, Lennestr. 6.
18. *Barić, Ljndevit*, Custos am Min.-Petrogr. Museum, **Zagreb** (Jugosl.), Demetrova ul 11.
19. *Barth, T. F. W.*, Dr., Professor, **Washington D. C.**, U. S. A., 2801 Upton Street, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington.
20. *Basel*, Mineralogisch-petrographisches Institut, Münsterplatz 6/7.
21. *Bederke, E.*, Dr., Professor, Geolog. Institut der Universität, **Breslau I**, Schuhbrücke 38/39.
22. *Beeckmann, Wilhelm*, Bergassessor, **Essen**, Friedrichstr. 2.
23. *Beger, P. J.*, Dr., Professor, Mineralog.-Geolog. Institut d. Techn. Hochschule, **Hannover W**, Welfengarten 1, Wohnung: Militärstraße 9.

24. *Behrend, Fritz*, Dr., Professor, **Berlin-Grunewald**, Charlottenbrunnerstr. 2.
25. *Belowsky, M.*, Dr., Professor, **Berlin N 4**, Invalidenstr. 43. (G.)
26. *Bendig, Maximiliane*, Dr. phil., **Berlin SW 61**, Yorkstr. 19.
27. *Berek, Max*, Dr., Professor, **Wetzlar** a. d. Lahn, Wuhlgraben 5.
28. *Berg, Georg*, Dr., Professor, Bergstr., **Berlin N 4**, Invalidenstr. 44.
29. *Berger, A.*, Mödling, Österreich, Hauptstr. 24.
30. *Berger, Willi*, **Magdeburg**, Breiter Weg 62/63.
31. *Bergmann, W.*, Dr.-Ing. e. h., Ilseder Hütte, Abtlg. Bergbau, **Groß-Ilsede** (Hannover).
32. *Berlin-Charlottenburg*, Metallhüttenmänn. Institut der Techn. Hochschule (Prof. Guertler), Hardenbergstr. 35.
33. *Berlin-Charlottenburg*, Institut f. Mineralogie und Petrographie der Techn. Hochschule, Berlinerstr. 170.
34. *Berlin-Dahlem*, Staatl. Materialprüfungsamt, Unter d. Eichen 87.
35. *Berlin-Dahlem*, Kaiser Wilhelm-Institut f. Silikatforschung, Faradayweg 16.
36. *Berlin N 4*, Preußische geolog. Landesanstalt, Invalidenstr. 44.
37. *Berlin N 4*, Mineralog.-petrogr. Institut der Universität, Invalidenstr. 43.
38. *Bern* (Schweiz), Mineralog.-petrogr. Institut d. Univ., Muldenstr. 6.
39. *Bernauer, F.*, Dr., Professor, Bergbauabtlg. d. Techn. Hochschule, **Charlottenburg**, Berlinerstr. 170.
40. *Biehl, Karl*, Dr., **Neuwied** (Rhein), Pfarrstr. 7. Leiter des Forschungsinstitutes der Tuffstein- und Basaltlavawerke A. G., Andernach a. Rh., Koblenzerstr. 23.
41. *Bindrich, Johannes*, Dr., **Frankenberg** i. Sachsen.
42. *Blanck, E.*, Dr., Prof., **Göttingen**, Wilh. Weberstr. 40. (G.)
43. *Boldirew, Anatoli K.*, Dr., Prof. d. Kristallogr. u. Mineral., **Leningrad**, Berginstitut 12.
44. *Bonn*, Geol.-paläontolog. Institut der Universität.
45. *Bonn*, Mineralog.-petrogr. Institut der Universität, Poppelsdorfer Schloß.
46. *Borchert, H.*, Dr.-Ing., Inst. f. Lagerstättenforschung u. Rohstoffk. d. T. H., **Berlin-Charlottenburg**, Berlinerstr. 170.
47. *Bosscha, J.*, Dr. phil., **Merano** (Italien), Park-Hotel.
48. *Bowman, H. L.*, Dr., Prof., **Oxford**, England, 8 Fyfield Road.
49. *Brendler, W.*, Dr., **Hamburg 23**, Marienthalerstr. 142. (G.)
50. *Breslau*, Mineralogisch-petrographisch. Institut d. Univ., Schuhbrücke 38/39.
51. *Brinkmann, Margarete*, Dr., Frau, **Hamburg 5**, Geol. Staatsinstitut. Lübeckerthor 22.
52. *Broch, Olaf Anton*, Staatsgeologe, **Oslo**, Gabelsgat. 48.

53. **Budapest, VIII**, Magyar Nemzeti Museum, Mineralog. Abtg., Muzeum-Körut 16.
54. **Bujor, D. Jonescu**, Prof. Dr., **Bukarest 4** (Rumänien), Str. Mantuleasa 3. A.
55. **Burri, Conrad**, Dr. phil., Professor, **Zürich 6**, Sonneggstr. 5.
56. **Buschendorf, Fritz**, Dr.-Ing., Privatdozent, Mineral. Inst. d. Bergakad., **Clausthal** (Harz), Privat: **Clausthal-Zellerfeld II**, Bernhardtstr. 5.
57. **Busz, K. E.**, Dr., **Bonn a. Rh.**, Schumannstr. 66.
58. **Calsow, Georg**, Dr. phil., **Jena**, ZeiBwerk.
59. **Canaval, Rich.**, Dr., Hofrat, Berghauptmann, **Klagenfurt** in Kärnten, St. Ruprechtstr. 8. (G.)
60. **Cardoso, Gabriel Martin**, Professor, **Madrid** (Spanien) Marqués de Urquijo 3.
61. **Chemnitz i. Sa.**, Städt. Naturwissenschaftl. Sammlung im städt. Museum.
62. **Christa, Em.**, Dr., Professor, **Erlangen**, Burgbergstr. 36.
63. \***Chu, Chia-hua**, Dr., Geologe, unbekannt verzogen.
64. **Chudoba, Karl**, Dr. phil., Prof., Mineralog.-petrogr. Institut der Universität, **Bonn**, Poppelsdorfer Schloß.
65. **Cissarz, Arnold**, Dr., Professor, **Freiburg i. Br.**, Mineralog. Institut der Universität, Bertholdstr. 17.
66. **Cloß, Hans**, Dr. rer. nat., **Berlin-Charlottenburg**, Min. Inst. d. Techn. Hochschule, Berlinerstr. 170.
67. **Cöthen** (Anhalt), Städtisches Friedrichs-Polytechnikum (G).
68. **Correns, Carl W.**, Dr., Professor, **Rostock**, Mineralog. geolog. Institut, Wismarschestr. 8.
69. **Czygan, Kurt**, Oberstudiendirektor, **Leipzig-O.**, Möbiusstr. 13.
70. **Darmstadt**, Institut f. Geologie u. techn. Gesteinskunde d. techn. Hochschule.
71. **Deubel, Fritz**, Dr., **Jena**, Kieshügel 5.
72. **Deutsche Chemische Gesellschaft**, Redaktion des Gmelin-Handbuches, **Berlin W 10**, Sigismundstr. 4IV.
73. **Deutsche Gesellschaft für Metallkunde** im Verein deutscher Ingenieure, **Berlin NW 7**, Hermann Göringstr. 27.
74. **Diehl, Otto**, Dr., Professor, Oberbergrat, Landesgeologe, Direktor der Hessischen Geologischen Landesanstalt, **Darmstadt**, Inselstraße 44.
75. **Doetsch, Jörge**, Dr.-Ing., Bergingenieur, **Madrid 6**, Spanien, Nunez de Balboa 95.
76. **Dorn, Paul**, Dr. phil., Professor, **Tübingen**, Geologisches Institut der Universität.



77. **Drescher-Kaden, Friedr. Karl**, Dr. phil., Professor. **Berlin-Charlottenburg**, Institut für Lagerstättenlehre der Technischen Hochschule, Berlinerstr. 170.
78. **Dresden**, Bibliothek der Technischen Hochschule, **Dresden A 24**, Bismarckplatz 18I.
79. **Dresden**, Mineralog.-geolog. Museum, Zwinger.
80. **Ebert, Heinz**, Dr., Geologe, **Leipzig-C. I.**, Talstr. 35, Sächs. Geolog. Landesamt.
81. **Eckermann, H. v.**, Dr., Berg- u. Hütteningenieur, Privatdozent a. d. Universität Stockholm, **Edeby** b. Sparreholm, Schweden.
82. **Edelman, C. H.**, Dr., Professor, Geologisches Laboratorium der Landwirtschaftl. Akademie, Duivendaalse laan 2, **Wageningen** (Holland).
83. **Edelmann, F.**, Dipl.-Ing., Direktor der Mineralienniederlage der Bergakademie, **Freiberg** (Sa.), Brennhausgasse 14.
84. **Ehrenberg, Hans**, Dr.-Ing., Professor, Bergassessor, Mineral. Institut d. Techn. Hochschule, **Aachen**, Wüllnerstr. 2.
85. **Eigenfeld, R.**, Dr. phil., **Leipzig**, Talstr. 38.
86. **Eissner, Willy**, Dr. phil., Chemiker-Mineraloge b. d. I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Oppau, **Ludwigshafen a. Rh.**, Fichte-straße 18.
87. **Eitel, Wilhelm**, Dr., Professor, **Berlin-Dahlem**, Faradayweg 16. Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.
88. **Endell, Kurd**, Dr., Professor, **Berlin-Steglitz**, Breite Str. 3.
89. **Eppler, W. Fr.**, Dr. phil., **Idar-Oberstein**, Schlageterstr. 1.
90. **Erdmannsdörffer, O. H.**, Dr., Professor, Mineralog. Institut, **Heidelberg**, Hauptstr. 47 51. Wohnung: Erwin Rhodestr. 10. (G.)
91. **Erlangen**, Mineralog. u. geolog. Institut d. Universität.
92. **Ernst, Emil**, Dr., Professor, **Münster i. W.**, Mineralog.-petrogr. Institut d. Universität, Pferdegasse 3. Wohnung: Hermann Göringstr. 6.
93. **Ernst, Theodor**, Dr., Assistent am Mineralog.-petrogr. Institut der Universität **Göttingen**.
94. **Faber, Walter**, Dr., Assistent am Mineralog. Institut d. Bergakademie, **Freiberg Sa.**
95. **Fackert, Walter**, Dr., Vorsteher der Versuchsanstalt der Rasselsteiner Eisenwerksgesellschaft A.-G. Neuwied, **Neuwied**, Nagelgasse 12.
96. **Fahrenhorst, J.**, Dr., Chemiker, **Ludwigshafen a. Rhein IV**, Wöhlerstr. 25.
97. **Fellinger, Robert**, Dr., **Berlin-Wilmersdorf**, Aschaffenburgers-straße 5.
98. **Fischer, Georg**, Dr., Geologe an der Preuß. Geolog. Landesanstalt. Wohnung: **Berlin-Wittenau**, Oranienburgerstr. 249.

99. **Fischer, H.**, Bergrat, **Essen**, Schubertstr. 15.
100. **Fischer, Walther**, Dr.-Ing., Kustos am Staatl. Museum f. Mineralog., Zwinger, **Dresden A.**, Wohnung: Dresden-A. 19. Laubestr. 43 I.
101. **Frankfurt a. M.**, Mineralog. Institut der Universität, Robert Mayerstr. 6.
102. **Frebold, Georg**, Dr. phil. et rer. nat., Professor, **Hannover**, Heinrich Heinestr. 15 I.
103. **Freiberg Sa.**, Mineralog. Institut der Bergakademie, Brennhaugasse 14.
104. **Freiburg i. Br.**, Mineralog. Institut d. Universität, Bertholdstraße 17.
105. **Freiburg (Schweiz)**, Mineralog. Institut d. Universität.
106. **Friedrich, Otmar**, Dr., Priv.-Doz., **Graz III**, Beethovenstr. 7 I.
107. **Fromme, J.**, Dr., Apotheker u. Nahrungsmittelchemiker, **Magdeburg**, Adelheidring 17.
108. **Fülöpp, Bela**, Dr., Senator, **Timisoara-Temesvár**, Bulv. Regina Maria 5. Rumänien.
109. **Fuess, R.**, Optische Werkstätte, **Berlin-Steglitz**, Düntherstr. 8.
110. **Gareiss, A.**, Dr., Professor i. R., **Karlsbad-Donitz**, Č. S. R., Nr. 1584.
111. **Geophysical Laboratory**, Carnegie Institut., **Washington D. C.**, U. S. A. 2801 Upton Street.
112. **Gießen**, Hessen, Mineralog. Institut der Universität.
113. **Gille, Fritz**, Dr., **Düsseldorf-Grafenberg**, Simrockstr. 54.
114. **Gisolf, W. F.**, Dr., **Bandoeng**, Java, (Niederl. Indien), Engelbert van Bevervoordeweg 24.
115. **Gliszczynski, Siegfried, v.**, stud., **Berlin N 58**, Rhinowerstraße 2 II.
116. **Götte, August**, Dr., Dipl.-Bergingenieur, **Clausthal (Harz)**, Mineralog. Inst. d. Bergakademie.
117. **Göttingen**, Mineralog. Institut der Universität.
118. **Göttingen**, Universitätsbibliothek.
119. **Goetze, Margarete v.**, Studienrätin, **Altona**, Bahrenfelder Kirchenweg 65.
120. **Goldschmidt, V. M.**, Dr., Professor, **Oslo** (Norwegen), Geologisk Museum, Trondhjemsveien 23.
121. **Göpfner, B.**, Dr., Prof., **München**, Mineralog. Institut d. Univ. Neuhauserstr. 51.
122. **Graz**, Mineralog.-petrogr. Institut d. Universität (Prof. Dr. Frz. Angel), Universitätsplatz 2 II.
123. **Greifswald**, Mineralog. Institut der Universität.

124. *Greiser, Georg*, Bergwerksbesitzer, **Hannover**, Fischerstr. 1.
125. *Grenng, R.*, Dr., Professor, Technische Hochschule, Institut f. Mineralogie u. Baustoffkunde II, **Wien VI**, Dreihufeisengasse 4.
126. *Grimm, H. G.*, Dr., Professor, **Heidelberg**, Beethovenstr. 5.
127. *Groß, Rudolf*, Dr., Professor, Mineralog. Institut der Universität, **Greifswald**.
128. *Grosser, Gottfried*, Dr., Assistent, **Dresden A 24**, Mineralog. Inst. Techn. Hochschule. Wohnung: **Dresden A 27**, Leibnizstr. 10.
129. *Grundey, Max*, Oberlandmesser u. Leiter des Oberschles. Museums, **Gleiwitz**, Oberschlesien.
130. *Grutterink, J. A.*, Dr., Professor, Laboratorium voor Delfstofkunde, Technische Hoogeschool te **Delft** (Holland), auch: van Bleiswijkstraat 139.
131. *Hadding, A.*, Professor Dr., **Lund** (Schweden), Mineralog.-geol. Institut.
132. *Hahn, Alexander*, Idar a. d. Nahe, Brunnengasse 1. (G.)
133. *Haitinger, Ludwig*, em. Direktor der österr. Gasglühlicht- und Elektrizitäts-Gesellschaft, **Weidling**, Nieder-Österreich, Villa Brunnenpark, Brandmayergasse 2. (G.)
134. *Halle a. S.*, Mineralog. Institut der Universität, Domstr. 5.
135. *Haller, Hans*, Dr. phil., Professor, Chemiker a. d. Preuß. geol. Landesanstalt, **Berlin N 4**, Invalidenstr. 44.
136. *Hamburg*, Mineralog.-petrograph. Institut der Universität, **Hamburg 36**, Esplanade 1c.
137. *Hamburg*, Staats- und Universitätsbibliothek, **Hamburg 1**, Speersort.
138. *Hannover*, Mineral.-geolog. Institut der Technischen Hochschule, Welfengarten 1.
139. *Harada, Zyunpei*, Prof. Dr., Dept. of Mineralogy and Geology, Hokkaido Imp. University, **Sapporo**, Japan.
140. *Harrassowitz, H.*, Dr., Prof., **Gießen**, Schiffenberger Weg. 13.
141. *Härtel, F.*, Dr., Geologe, **Leipzig**, Talstr. 35, Geolog. Landesanstalt.
142. *Hartwig, Wilhelm*, Dr., Assistent am Mineralog.-petrogr. Inst. der Univ., **Berlin N 4**, Invalidenstr. 43.
143. *Hegemann, Fr.*, Dr., Privatdozent, **München**, Arcisstr. 21, Mineralog.-Geolog. Institut der Technischen Hochschule.
144. *Heide, Fritz*, Dr., Professor, **Jena**, Mineralog. Institut der Universität.
145. *Heidelberg*, Mineralog. Institut d. Universität, Hauptstr. 47/51.
146. *Heim, Fritz*, Dr., Regierungsgeologe, **Großhesselohe** bei München, Bahnhofstraße 2.
147. *Hellmers, Hans*, Dr., **Berlin N 4**, Invalidenstr. 44, Geol. Landesanstalt.

121. *Brander, W.* Dr. Professor Karlsruhe i. B., Kaiserstr. 18.
122. *Brander, Johannes*, Studienrat, Leipzig S 3, Fockstr. 35 12.
123. *Brander, Hans*, Dr., Leipzig U 1, Institut für Mineralogie u. Petrographie d. Universität, Talstr. 38.
124. *Brandenburg, Franz*, Dr., Kasselstr. 7 u. 8, 10 Palästina.
125. *Brand, Rudolf*, Dr. phil., Aachen, Kasselstr. 200.
126. *Brandenburg, R.* Dr., Bruno Hofstr., Am M. Hochschild & Co. Cassel 23.
127. *Brandenburg, Julius*, Dr.-Ing., Baumgarten, Berlin N 4, Invalidenstr. 42.
128. *Brandenburg, Karl*, Dr., Stadtverord., Hildburghausen, Friedrichstr. 5.
129. *Brand, W.* Dr., Berlin N 4, Invalidenstr. 42 (evtl. Landesanstalt).
130. *Brand, J. R.* Dr. med. habil. & Professor, Wien XVIII 1, Fiedlerstr. 26.
131. *Brand, Joh. E.*, seit 1890 med., Berlin N 58, Geystr. 40.
132. *Brandt, Hans*, Dr., Professor, Universitäts- und Landes-Institut für Kristallographie, Heidelberg, Hauptstr. 48.
133. *Brandenburg, E.* Dr., Professor, Mineralog.-petr. Institut der Universität, Wien I, Ring des 12. Novembers 3. G.
134. *Brand, Wilh.*, Dipl.-Bergingenieur, München, Friesenstr. 225.
135. *Brandenburg, Karl*, Dr., Wien XIII 5, Jägerstr. 406. (eh.)
136. *Brandenburg, W. K.* Dr. phil., Fabrikdirektor u. V., Freiberg Sa., Hauptstr. 2.
137. *Brandenburg, Wilhelm*, Dr., Berlin NW 87, Fiedlerstr. 29, Inst. f. Rechnungskunde der U. H.
138. *Brandenburg*, Württemberg, Landwirtschaftliche Hochschule, Stuttgart.
139. *Brand, Friedrich*, Dr., Professor, Deutsche Handelsakademie, Aussig a. E. Elbe, C. S. B.
140. *Brand, Kurt*, Dr., Privatdozent, Assistent am geol.-mineralog. Institut am Techn. Hochschule, Darmstadt, Magdalenenstr. 8.
141. *Brand, Julius*, Dr., Assistent am Mineralog.-petr. Institut der Universität, Gießen.
142. *Brand, W.* Dr. phil., Jena, Franzosenstr. 4 (evtl. Landes-Universitätsbibl.).
143. *Brand, E.* Dr., Professor, Bern, Schänzlistr. 47.
144. *Brand, Karl*, Dr., Professor, Gießen, Georg-Philipp-Gailstr. 2.
145. *Brandenburg, Heinrich*, Dr., Privatdozent, Bern, Tannacherstr. 20.
146. *E. G.*, Fachwissenschaftliche Arbeitsgesellschaft, Zentralbibliothek, Biberfeld.



174. **Innsbruck**, Mineralog.-petrographisches Institut, Alte Universität.
175. **Ito, Teichi**, Professor, Mineralogical Institution, Imperial University, **Tokyo** (Japan).
176. **Iwanoff, L.**, Prof., Berginstitut, **Dujepropetrowsk** (U. d. S. S. R.), Mineralogisches Kabinett.
177. **Jacoby, Kurt**, Leipzig C 1, Markgrafenstr. 6. i. Fa. Akademische Verlagsgesellschaft.
178. **Jacoby, Richard**, Dr., Direktor, **Berlin NW 87**, Sickingenstr. 71. i. Fa. Osram G. m. b. H.
179. **Jahn, A.**, Apotheker, Mineralienhandlung, **Plauen i. V.**, Oberer Graben 91.
180. **Jakob, Johann**, Dr., Professor, Mineral.-petrograph. Institut d. eidgenössischen Techn. Hochschule, **Zürich** (Schweiz).
181. **Jena**, Gesellschaft für Mineralogie und Geologie.
182. **Jena**, Mineralog.-petrograph. Institut der Universität, Schillerstraße 12.
183. **Johannsen, Albert**, Dr., Professor, Rosenwald Hall, University of Chicago, **Chicago** (Ill.), U. S. A.
184. **Jones, William R.**, Dr., **London SW 7**, South Kensington, Geol. Department, Royal School of Mines., Dep. Imp. College of Science.
185. **Jugovics, Ludwig**, Dr., Hochschulprofessor, **Monor** bei Budapest, Ungarn.
186. **Jung, Hermann**, Dr., a. o. Professor, **Jena**, Mineral.-petrographisches Institut d. Universität, Schillerstr. 12.
187. **Kahrs, E.**, Dr., Direktor des Museums der Stadt Essen für Natur- u. Völkerkunde, **Essen**, Am Westbahnhof 2. (G.)
188. **Kalb, Georg Willi**, Dr., Professor, Geologisch-mineralogisches Inst., **Köln**, Severinswall 38.
189. **Kali-Forschungsanstalt**, G. m. b. H., **Berlin SW 11**, Schönebergerstraße 5.
190. **Karabacek Hans v.**, Ritter, Dr., Direktor, **Wien V**, Hauslabgasse 7. (G.)
191. **Kärgel, Walter**, Dr., Chemiker, **Berlin SO 36**, Bethanien Ufer 2.
192. **Karlsruhe i. B.**, Geolog.-mineralog. Institut d. Technischen Hochschule.
193. **Kasan** Rußland, Mineralog. Institut der Staatsuniversität (Prof. Krotov).
194. **Kassel**, Reichsbahndirektion, Kölnische Str. 81.
195. **Kästner, Fritz**, Dr., **Tanndorf**, Mulde.
196. **Kempff, H.**, Dr. med., **Leipzig W 33**, Demmeringstr. 45.
197. **Kessler, C. W., Söhne**, **Idar** (Rhld.), Hauptstraße 140.

198. **Kiel**, Mineralog. Institut der Universität, Schwanenweg 20 a.
199. **Kijak, Elisabeth**, Dr., Frau, Assistentin am Mineralogisch-petrographischen Institut und Museum der Universität und der Technischen Hochschule, **Breslau I**, Schuhbrücke 38/39.
200. **Kleber, Willi**, Dr. phil. nat., Assistent am Victor-Goldschmidt-Inst. f. Kristallforschung, **Heidelberg**, Hauptstr. 48.
201. **Klemm, Richard**, Dr.-Ing., Dipl.-Ing., **Ludwigshafen a. Rh.**, Gartenstadt Mundenheim, Eschenweg 13.
202. **Klingner, Fritz Erdmann**, Dr., **Salzderhelden** (Prov. Hannover).
203. **Klockmann, F.**, Dr., Professor, Geh. Reg.-Rat. **Aachen**, Eupenerstr. 141. (G.)
204. **Koch, Isa**, **Heidelberg**, Uferstr. 22.
205. **Koch, Leo**, Dr. phil., Dozent, Assistent am Mineralogischen Institut d. Technischen Hochschule, **Aachen**, Wüllnerstr. 2.
206. **Köhler, Alexander**, Dr., Dozent am Min.-petrogr. Institut d. Universität, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3.
207. **Köhler, Eberhard**, Dr., **Jena**, Johannesplatz 7.
208. **Kolbe, Ernst**, Dr. phil., Priv.-Doz., Assistent am Mineralog. Institut der Universität, **Marburg** (Hessen), Deutschhausstraße.
209. **Kolbeck, F.**, Dr. Dr. d. techn. Wiss. E. h., Professor, Geh. Berg-rat, **Freiberg Sa.**, Marienstr. 1. (G.)
210. **Kölbl, Leopold**, Dr., Professor, **München 2 M**, Neuhauserstr. 51, Inst. f. allg. u. angew. Geol. d. Univ.
211. **Köln**, Geologisch-mineralogisches Institut der Universität, Severinswall 38.
212. **Königsberg i. Pr.**, Geolog.-Paläontolog. Institut der Universität, Lange Reihe 4.
213. **Königsberg i. Pr.**, Min. Institut der Universität, Steindamm 6.
214. **Kopenhagen K.** (= **Kobenhavn K.**), Mineralogisk Museum, Østervoldgade 7.
215. **Körber, F.**, Dr. phil., Professor, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, **Düsseldorf**, Im Rottfeld 10.
216. **Kordes, Ernst**, Dr., Privatdozent, **Leipzig C I**, Talstr. 38, Mineral. Institut d. Univers.
217. **Koref, Fritz**, Dr. phil., Osramgesellschaft G. m. b. H., **Berlin O 17**, Ehrenbergstr. 11—14.
218. **Korn, Doris**, Dr., Dozentin, Mineralog. Institut der Technischen Hochschule, **Aachen**, Wüllnerstr. 2.
219. **Korring, Ernst**, Dr., Studienrat, **Berlin-Karow**, Busonistr. 25.
220. **Kratzert, J.**, Dr., **Duisburg-Wanheimerort**, Didier-Werke A.G., Düsseldorf Chaussee 30.

221. **Kraus, Otto**, Dr., Assistent am Mineralogischen Institut der Universität, **München**, Neuhauserstr. 51, Alte Akademie.
222. **Kreutz, Stephan**, Dr., Professor der Universität **Krakau** (Polen), Wolska 17. (G.)
223. \***Krishnan, M. S. Ph.**, Dr., Assistant Superintendent, Geol. Survey of India, **Calcutta**, 27. Chowringhee.
224. **Krüger, Fr.**, Dr., Prof., **Greifswald**, Physikalisches Institut der Universität.
225. **Ktenas, Konstantin A.**, Professor, **Athen** (Griechenland), Akademiestr. 38.
226. **Küchler, H.**, Dr., Studienrat, **Sonneberg** (Thür.), Marienstr. 15.
227. **Kühlwein, Fritz Ludwig**, Dr.-Ing., Dipl.-Bergingenieur, Bergassessor a. D., **Bochum**, Westfälische Berggewerkschaftskasse. Wohnung: Vödestraße 47.
228. **Kühne, H.**, Dr., ordentl. Vorstandsmitglied d. I. G. Farbenindustrie A. G., **Leverkusen** b. Köln.
229. **Kunitz, Wilhelm**, Dr., Privatdozent, **Halle a. S.**, Mineral. Institut d. Universität, Domstr. 5. Wohnung: Rainstr. 3 b.
230. **Kupás, Jul.**, Städt. Notar, **Baia-Mare** (Nagybánya), Rumänien.
231. **Kurauchi, Ginjiro**, Bergingenieur, Professor an der Imperial University, **Kyoto**, Japan.
232. **Lameyer, Wilhelm**, Juwelier, **Hannover**, Georgstr. 26.
233. **Laves, Fritz**, Dr., **Göttingen**, Mineralog. Inst. d. Univ.
234. **Lehmann, Emil**, Dr., Professor, **Gießen**, Mineralog. Institut d. Universität.
235. **Lehmann, Hans**, Dr., Ing., **Dresden N 6**, Leipzigerstr. 8.
236. **Lehmann, Walter**, Dr., **Kirn** (Nahe), Sulzbacherstr. 4.
237. **Leiden** (Holland), Rijks Geologisch-Mineralogisch Museum, Garenmarkt 1 c.
238. **Leipzig**, Geolog.-palaeont. Institut der Universität, Talstr. 35 II.
239. **Leipzig**, Institut für Mineralogie und Petrographie, Talstr. 38.
240. **Leiss, Carl**, Dr. h. c., Optische und feinmechanische Werkstätte, **Berlin-Steglitz**, Feuerbachstr. 26.
241. **Leitz, Ernst**, Optische Werke (Bücherei), **Wetzlar**.
242. **Leonhardt, Johannes**, Dr., Professor, **Kiel**, Mineralog. Inst. d. Universität, Schwanenweg 20 a.
243. **Lietz, Joachim**, Dr., **Reinbek**, Holstein, Waldstr. 9.
244. **Lindley, H. W.**, Dr. phil., **Berlin-Charlottenburg**, Min. Inst. d. Techn. Hochschule, Berlinerstr. 170.
245. **Loebe, R.**, Dr., Professor, **Waidmannslust** bei Berlin, Nimrodstraße 9.
246. **Löffler, Richard**, Dr., Bergrat, **Schwäbisch Gemünd**, Obere Zeiselbergstr. 11.

247. *Lotze, Reinhold*, Dr. phil., Ober-Regierungsrat. **Stuttgart**, Seestraße 78.
248. *Ludwig, Paul F.*, Weiszwasser **O. L.**, i. Fa. Glasfabrik Weiszwasser.
249. *Machatschki, Felix*, Dr. phil., Prof., **Tübingen**, Mineral. Inst. der Universität.
250. „*Maja*“, Berg- und Hüttenmänn. Verein, **Clausthal-Zellerfeld 2**, Marktstr. 11.
251. *Marburg*, Hessen, Mineralog. Institut der Universität.
252. *Marburg*, Hessen, Universitätsbibliothek.
253. *Marchet, Arthur*, Dr., Professor, Mineral.-petrogr. Institut, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3.
254. *Matuschka, Franz, Graf v.*, Dr., **Berlin-Schöneberg**, Innsbrucker Str. 44.
255. *Matveyeff, Constantin*, Dr., Prof., Institut Minéralogique de l'Ecole Supérieure Uralienne des Mines, **Sverdlovsk Sibirien** U. d. S. S. R. Ssibirsky Prospect 30.
256. *Maucher, Albert*, Dr. Ing., **München 13**, Schellingstr. 73 o.
257. *Mauritz, Béla*, Dr., Professor, **Budapest VIII**, Muzeum-Körut 4.
258. *Mc Caughey, Wm. J.*, Dr., Professor, Ohio State University, Dept. of Mineralogy, **Columbus (Ohio)**, U. S. A.
259. *Mayer, F. K.*, Wiss. Mitarbeiter, **Todtmoos Schwarzw.** Haus Elisa Zimmer.
260. *Mehmel, Martin*, Dr. phil., Assistent am Mineralog.-geolog. Institut der Universität, **Rostock**, Wismarsche Str. 8.
261. *Menzer, Georg*, Dr., Privatdozent a. d. Univ. Berlin, Assistent am Min.-petr. Institut, **Berlin N 4**, Invalidenstr. 43.
262. *Michel, Herrmann*, Hofrat Professor Dr., **Wien I**, Burgring 7, Naturhist. Staatsmuseum.
263. *Möckel, Konrad*, Dr., Mittelschulprofessor, **Kronstadt-Braşov**, Honternshof 3, Rumänien (Siebenbürgen).
264. *Moritz, Heinrich*, Dipl.-Berging., Dr., Mineral. Inst. d. Univ., **Freiburg i. B.**, Bertholdstr. 17.
265. *Müller, Heinrich*, Dr., Assistent am Min.-geol. Staatsinstitut, **Hamburg 5**, Lübeckerthor 22.
266. *Müller, Wilhelm*, Studienrat, **Dessau**, Moßstr. 22.
267. *Müllers, Peter*, Dr., **Jena**, Jansonstraße 30.
268. *München*, Bayer. Staatsbibliothek.
269. *München*, Mineralog. Staatssammlung, Neuhauserstr. 51.
270. *Münster i. W.*, Mineralogisch-petrogr. Institut der Universität, Pferdegasse 3.
271. *Nacken, R.*, Dr., Professor, **Frankfurt a. M.** 17, Victoria-Allee 5. (G.)



272. \***Naumann, M.**, Dr., **Waldheim i. Sa.**, Postfach 47.
273. **Neuhaus, A.**, Dr., Privatdozent, Assistent, **Breslau I**, Mineralog.-petrogr. Institut u. Museum d. Universität u. d. Techn. Hochschule, Schuhbrücke 38/39.
274. **Nieland, Hans**, Dr., Privatdozent, **Heidelberg**, Mineral. Inst. d. Univ. Hauptstr. 47/51. Wohnung: Zeppelinstraße 26.
275. **Niggli, P.**, Dr., Professor, **Zürich 6**, Mineralog. Institut d. eidgen. Techn. Hochschule, Sonneggstr. 5.
276. **Nikoloff, Naum**, Professor für Mineralogie und Petrographie, **Sofia**, Bulgarien, Mineral.-petr. Institut der Universität.
277. **Noll, Walter**, Dr., Assistent am Mineralog.-geolog. Institut d. Techn. Hochschule, **Hannover 1 W**, Welfengarten 1.
278. \***Nottmeyer, Otto**, Dr.-Ing., Dipl.-Bergingenieur, **Bad Oeynhaus**, Wiesenstr. 23.
279. **Nürnberg**, Geolog. Sektion der Naturhistorischen Gesellschaft, Luitpoldhaus, Gewerbemuseumsplatz 4.
280. **Obenauer, K.**, Dr., **Bonn a. Rhein**, Assistent am Mineralogischen Institut der Universität. Wohnung: Kurfürstenstr. 65.
281. **Obermiller, Walther**, i. Fa. E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, **Stuttgart**, Johannesstr. 3<sup>a</sup>.
282. **O'Daniel, Herbert**, Dr., **München**, Arcisstraße, Mineralog.-geol. Institut der Technischen Hochschule.
283. **Olsacher, Juan**, Dr., Professor, Mineralog.-geol. Institut der Universität, **Cordoba** (Rep. Argentina).
284. **Pabisch, Heinrich**, Professor, **Wien VI**, Gragasse 5. (G.)
285. **Pardillo, Francisco**, Prof., Universität **Barcelona** (Spanien).
286. **Parker, Robert L.**, Dr., Professor, Mineral. Inst. d. eidgen. Techn. Hochschule, **Zürich 6**, Sonneggstr. 5. Wohnung: Rotbuchstr. 8.
287. **Pastore, Franco**, Dr., Facultad de Ciencias Exactas, **Buenos Aires** (Argentinien), Calle Peru 222.
288. **Pauli, O.**, Dr., Studienrat, **Frankfurt a. M.**, Schumannstr. 52.
289. **Penta, Francesco**, Dr., Professor, **Napoli** (Italien), Correria 230.
290. \***Petrascheck, W.**, Dr., Professor, Montan. Hochschule **Leoben**.
291. **Petrow, Kurt**, Dr., Studienrat, **Spandau**, Straßburgerstr. 43.
292. **Philipsborn, Hellmut, v.**, Dr., Professor, **Freiberg Sa.**, Mineral. Institut d. Bergakademie, Brennhausgasse 14, Wohnung: Weisbachstr. 8.
293. **Phillips, J. Coles**, Dr., Corpus Christi College, **Cambridge** (England).
294. **Pietzsch, Kurt**, Dr., Professor, Landesgeologe, **Leipzig**, Talstraße 35.
295. **Plank, Anton**, Dr., **Bad Nauheim**, Ludwigstr. 15.

296. **Popoff, Boris**, Dr., Professor, **Riga**, Popoffstr. 8.
297. **Porsche, J.**, Dr., Professor am Staatsrealgymnasium, **Aussig** (Č. S. R.), Große Wallstraße. (G.)
298. **Postelmann, Alfred**, Oberstudiendirektor, **Königsberg i. Pr.** 9, Regentenstr. 10.
299. **Prager, C.**, Berginspektor und Prokurist der Kaliwerke Niedersachsen, **Celle**, Rhegiusstr. 15.
300. **Preuß, Ekkehard**, Dr., **Göttingen**, Mineral. Institut.
301. **Pulfrich, Max**, Dr., **Berlin-Friedenau**, Südwestkorso 60.
302. **Raabe, Wilhelm**, Dr.-Ing., **Tschenzema**, unbekannt verzogen.
303. **Raaz, Franz**, Dr., Privatdozent, Mineralog.-petrogr. Inst. d. Universität, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3.
304. **Ramdohr, Paul**, Dr., Professor, **Berlin N 4**, Invalidenstr. 43.
305. **Ray, Suhrid, Kumar**, Ph. D., Professor, Indian School of Mines, **Dhanhab** (Government of India).
306. **Redlich, K. A.**, Dr., Professor, **Prag I**, Huzova 5.
307. **Rehwald, Gerhard**, Dipl.-Ing., **Bad Ems**, Ernst Kornstr. 1.
308. **Reichert, Rob.**, Dr., Privatdozent, Mineralog.-petrogr. Institut der Universität, **Budapest VIII** (Ungarn), Muzeum-Körut 4.
309. **Rein, Eduard**, **Chemnitz**, Annaberger Str. 10. (G.)
310. **Reinhard, M.**, Dr., Professor, **Basel**, Mineralog. Institut der Universität, Münsterplatz 6/7.
311. **Reuning, Ernst**, Dr., Professor, **Gießen**, Wilhelmstr. 26.
312. **Reusch, Hermann**, Dr., Bergassessor, **Oberhausen**, Rhld., Am Grafenbusch 11.
313. **Reuter, Aug.**, Dr., **Bad Homburg v. d. H.** (G.)
314. **Rimann, E.**, Dr., Professor, **Dresden-A. 24**, Mineralog.-geolog. Institut d. techn. Hochschule, Bismarckplatz. (G.)
315. **Rösch, Siegfried**, Dr. phil., Privatdozent, **Wetzlar** (Lahn), Opt. Werke E. Leitz. Wohnung: Adolf-Hitler-Anlage 1.
316. **Rose, H.**, Dr., Professor, Mineralogisches Institut, **Hamburg 36**, Esplanade 1 c. Wohnung: **Hamburg 37**, Brahmsallee 59.
317. **Rostock**, Mineral.-Geolog. Institut d. Universität, Wismarsche-strasse 8.
318. **Royer, L.**, Prof., Laboratoire de Minéralogie de l'Université d'Alger (Algérie).
319. **Rüger, Ludwig**, Dr., Professor, **Jena**, Burgweg 10.
320. **Sabnang, Hermann**, Dr., Professor, Privatdozent, **Aachen**, Mauerstr. 5.
321. **Salomon-Calvi, W.**, Dr., Professor, Geh. Hofrat, **Ankara** (Türkei), Landwirtschaftliche Hochschule, Geolog.-Mineralog. Institut.

322. *Sauce, Wilhelm de la*, Dr.-Ing., Bergassessor, Geschäftsführer des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins, **Halle** a. S., Riebeckplatz 4.
323. *Schaller, Waldemar T.*, Dr., **Washington D. C.**, U. S. A., Dept. of the Interior. Geological Survey.
324. *Scharffenberg, Georg*, Juwelier, **Dresden-A.**, Seestr. 16.
325. *Scheibener, Edmund*, Dr., Leiter der Mineralog.-petrogr. Abteilung des Institutes für Bodenkunde an der Staatl. Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt (Algemeen Proefstation voor den Landbouw). **Buitenzorg (Java)**.
326. *Scheibler, Adolf*, Crefeld-Forsthaus, Hermann Schumacherstraße 5.
327. *Scheumann, K. H.*, Dr., Professor, **Leipzig**, Talstr. 38, Min. Institut d. Universität.
328. *Schiebold, E.*, Dr., Professor, **Leipzig**, Talstr. 38, Mineralog. Institut d. Universität.
329. *Schiener, Alfred*, Demonstrator am Mineralog.-petrographischen Institut d. Universität **Wien**.
330. *Schloßmacher, K.*, Dr., Professor, **Königsberg i. Pr.**, Mineral. Institut der Universität, Steindamm 6.
331. *Schmid, Erich*, Dr., Professor, **Freiburg** (Schweiz), Physikalisches Inst. d. Universität.
332. *Schmidt, Kurt*, Dr., Studienrat, **Schleiz**, Hoferstraße.
333. *Schmidt, Theodor*, Oberregierungsrat, **Deggendorf** (Bayern), Bezirksamt.
334. *Schmidt, Walter*, Dr. phil., Professor, **Berlin-Charlottenburg**, Mineralog.-petrogr. Inst. d. Techn. Hochschule Berlinerstr. 170.
335. *Schmidt, Wilh.*, Dr. phil., Markscheider und Landmesser, **Kamen** (Westf.), Zeche Monopol. Wohnung: Gartenstadt Ost. Nr. 3.
336. *Schmölzer, Annemarie*, Ing., **Wien VI**, Inst. f. Mineralogie u. Baustoffkunde, Dreihufeisengasse 4.
337. *Schmaase, H.*, Dr., **Jena**, Min. petrogr. Inst. d. Universität.
338. *Schmarrenberger, C.*, Dr., Oberbergrat, **Freiburg i. B.**, Eisenbahnstr. 62 a.
339. *Schneiderhöhn, Hans*, Dr., Professor, **Freiburg i. B.**, Mineralogisches Institut der Universität, Burgunderstr. 30.
340. *Schöppe, W.*, Dr.-Ing., Bergdirektor, **Wien VI**, Gumpendorferstraße 8.
341. *Schott und Genossen*, Glaswerk, **Jena**.
342. *Schreiter, Rudolf*, Dr., Professor, **Freiburg Sa.**, Merbachstraße 7.

343. *Schröder, Alfred*, Dr., **Hamburg**, Ackermannstr. 2II.
344. *Schüller, Arno*, Dr., Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität, **Leipzig C 1**, Talstr. 38.
345. *Schumacher, Friedr.*, Dr.-Ing., Professor, **Freiberg Sa.**, Geolog. Inst. d. Bergakademie. Wohnung: Jägerstr. 13.
346. *Schumann, Hilmar*, Dr., Assistent am Min.-geol. Institut d. Univ., **Rostock**, Wismarsche Str. 8.
347. *Schwantke, Arthur*, Dr., Professor, **Marburg** Hessen, Mineral. Institut der Universität. (G.)
348. \**Schwarzmann, Max*, Dr., Professor, **Karlsruhe** in Baden, Gartenstr. 32. (G.)
349. *Schwinner, R.*, Dr. phil., Professor für Geologie, **Graz**, Schillerstraße 5.
350. *Seifert, Hans*, Dr., Professor, Kustos am Mineralog.-petrogr. Inst. u. Museum der Universität, **Berlin N 4**, Invalidenstr. 43.
351. *Seifert, Richard*, Ingenieur und Fabrikbesitzer, **Hamburg 13**, Behnstraße 7—11.
352. *Sociedad Científica Argentina*, **Buenos Aires**, Cevallos 269.
353. *Sommer, M.*, Dr., Studienrat, **Marienberg i. Sa.**, Ratsstr. 9.
354. *Spangenberg, K.*, Dr., Prof., **Breslau**, Schuhbrücke 38/39.
355. *Stanciu, Victor*, Dr., Professor für Mineralogie und Petrographie an der Universität **Cluj** (Klausenburg), Rumänien, Str. Regele Ferdinand 44.
356. *Stark, Michael*, Dr., Professor, **Prag** (C. S. R.), Vinična 3. G.
357. *Steinhoff, Eduard*, Dr. phil., **Volmarstein**, Ruhr.
358. *Steinmetz, H.*, Dr., Professor, **München 2 NW**, Techn. Hochschule, Arcisstr. 21.
359. *Stille, H.*, Dr., Professor, **Berlin**, Geolog. Institut. Wohnung: **Berlin-Charlottenburg**, Tannenberg-Allee 18.
360. *Stockholm*, Schweden, Mineralog. Institut d. Universität Drottninggatan 116.
361. *Stoicovici, Eugen*, Diplomchemiker, **Cluj** (Klausenburg, Rumänien), Mineral. Inst. d. Universität.
362. *Stois*, Dr., Min. Inst. d. T. H., **München**.
363. *Stoklossa, H. Georg*, Dr. phil., Studienassessor, **Breslau 1**, Adalbertstr. 15.
364. *Storz, Max*, Dr., Privatdozent für Geologie, **München**, Neuhäuserstr. 51.
365. *Streckeisen, Albert*, Dr., Professor, **Rothrist**, Kt. Aargau (Schweiz).
366. *Stremme, H.*, Dr., Professor, **Danzig-Langfuhr**, Geolog. Institut der techn. Hochschule.



367. **Strunz, Hugó**, Dr., **Zürich** (Schweiz), Mineralog. Institut, Sonneggstr. 5.
368. **Stützel, Helmut**, Dr., **Darmstadt**, Inst. f. Geologie u. techn. Gesteinskunde, Magdalenenstr. 8.
369. **Stutzer, O.**, Dr., Professor, **Freiberg Sa.**, Bergakademie.
370. **Sudhaus, Käthe**, Dr., Studienrat, **Frankfurt a. O.**, Wildenbruchstr. 14II.
371. **Süß, Johannes**, Dr., Studienrat, **Neudorf** (Erzgeb.), Nr. 44 g.
372. **Sustschinsky, Peter**, Dr., Professor, **Novotscherkassk** (Rußland), Mineralog. Institut, Polytechnikum, Techn. Hochschule.
373. **Szentpétery, Sigmund v.**, Dr., Professor, Universität **Szeged** (Ungarn), Tisza Lajos Körut 6.
374. **Taubert, E.**, Dr., Studienrat, **Dessau**, Goethestr. 17. (G.)
375. **Terpstra, P.**, Dr., **Groningen** (Holland), Emmasingel 7.
376. **Tertsch, Herm.**, Dr., Landesschulinspektor, **Wien XIV**, Reinndorfgasse 37. (G.)
377. **\*Thost, R.**, Dr., **Berlin W 35**, Koester Ufer 17. (G.)
378. **Tilley, Cecil E.**, Professor, Sedgwick Museum, **Cambridge**, England.
379. **Tokody, László**, Dr., Privatdozent, **Budapest VIII**, Muzeum krt 4 (Ungarn).
380. **Tongeren, W. van**, Dr., Assistent, Mineralogisch-Geologisch Instituut der Rijksuniversiteit, **Utrecht**, Holland, Nieuwe Gracht 4.
381. **Trautz, Max**, Dr., Professor, **Rostock**, Chemisches Institut, Buchbinderstr. 9.
382. **Tromnau, Hans Werner**, Dr., **Zürich** (Schweiz), Mineralog. Institut, Sonneggstr. 5.
383. **Tröger, E.**, Dr., Dipl.-Bergingenieur, Privatdozent, Mineralog. Institut der techn. Hochschule, **Dresden-A. 24**, Bismarckplatz.
384. **Trondhjem** (Norwegen), Geolog. Institut, Techn. Hochschule.
385. **Trübsbach, Carl Julius**, Dr., **Chemnitz-Furth** (Sa.), Haus Trübsbach 82.
386. **Tübingen**, Mineralogisches Institut der Universität.
387. **Tübingen**, Universitätsbibliothek.
388. **Ulrich, Fr.**, Dr., Professor, Dozent am Min.-petrogr. Institut der Karls-Universität, **Prag II** (Č. S. R.), Albertor 6I.
389. **Umrath, Wilhelm**, **Graz III**, Hochsteing. 59. (G.)
390. **Utrecht**, Mineral-geol. Institut d. Universität, Ganzenmarkt 32.
391. **Valeton, J. J. P.**, Dr., Professor, **Würzburg**, Am Exerzierplatz 2.
392. **Vendl, Aladár**, Dr., Professor f. Mineralogie u. Geologie a. d. Techn. Hochschule, **Budapest I**, Rezeda utca 7.
393. **Vendl, Miklos**, Dr., Professor, **Sopron**, Kgl. Ungar. montanist. Hochschule, Mineral-geol. Institut.

394. **Vernadsky, W.**, Professor, Akademie der Wissenschaften, Mineralog. Museum, **Leningrad**, Wassili Ostrow 7, Linie 2.
395. **Vielmetter, Richard**, Dr., **Hachenburg** (Westerwald), Postfach 30.
396. **Wageningen** (Holland), Bibliothek der Landwirtschaftlichen Hochschule.
397. **Wahl, Walter**, Dr., Professor der Chemie, **Helsingfors** (Finnland), Hamugatan 5.
398. **Waitz, Paul**, Dr., Tacuba D. F., Calle Parthenon, **Mexico** (Mexico).
399. **Warschau** (Polen), Mineralogisches Institut der Universität, Krakowskie Przedmiescie 26/28.
400. **Watznauer, A.**, Dr., **Reichenberg** (Č.S.R.), Urbangasse 10.
401. **Weber, Leonhard**, Dr., Professor, Mineralog. Institut der Universität, **Freiburg** (Schweiz), Schönberg 40.
402. **Weg, Max**, Verlagsbuchhändler, **Leipzig C 1**, Königstr. 3. (G.)
403. **Weigand, W.**, **Berlin-Wilmersdorf**, Landauerstr. 1.
404. **Weigel, O.**, Dr., Professor, **Marburg** (Hessen), Mineralog. Institut.
405. **Weikert, Karl**, **Berlin-Friedenau**, Stubenrauchstr. 52.
406. **Weise, Curt**, Dr., Herrenwyk i. Lübeckschen.
407. **Wellhöfer, Bernhard**, Dr., Comision geologica Jag. petr. fisc., Chubut (Argentinien).
408. **Wendekamm, Karl**, Dr., unbekannt verzogen.
409. **Werner, Heinrich**, Bergrat, **Celle** (Hann.), Trift 26I.
410. **Wernicke, Friedrich**, Dr., Dipl.-Ing., Bergass., Leiter der staatl. Lagerstättenforschungsstelle, **Leipzig C**, Talstr. 35, z. Zt. Sächs. Wirtschafts-Ministerium, Bergbauabtl., **Dresden-N. 6**, Carolapl. 2.
411. **Wetzel, W.**, Dr., Professor, **Kiel**, Düppelstraße 71.
412. **Weyer, Imm.**, Dr., Friedrich Fröbel-Landschulheim, **Keilhau** b. Rudolstadt.
413. **Wien**, Mineralog.-petrogr. Abteilung des naturhist. Museums, **Wien I**, Burgring 7.
414. **Wien**, Mineralog.-petrograph. Institut der Universität, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3. (Vorstand: Prof. HIMMELBAUER.)
415. **Wien**, Mineralogisches Institut der Universität, **Wien I**, Ring des 12. Novembers 3 (Vorstand: Prof. DITTLER).
416. **Wild, Georg O.**, **Idar** (Nahe).
417. **Wilser, J.**, Dr., Professor, **Heidelberg**, Geologisch-Palaeontolog. Inst. d. Univ., Hauptstr. 52II.
418. **Winkel, R.**, G. m. b. H., **Göttingen**, Königsallee 21.
419. **Witteborg, Werner**, Dr., **Wuppertal-Barmen**, Schwartznerstraße 11.
420. **Wolff, F. v.**, Dr., Professor, **Halle a. S.**, Mineralog. Institut, Domstraße 5. (G.)



421. **Wolff, John E.**, Professor, **Pasadena** (Californien, U. S. A.),  
360 South Grand Ave.
422. **Würzburg**, Mineralog.-geolog. Institut der Universität.
423. **Zedlitz, Otto**, Dr., Assistent am mineralog. Institut, **Tübingen**,  
Universität, Hölderlinstr. 29.
424. **Carl Zeiss**, Fa. Optische Werkstätte, **Jena**, Abteil. Bibliothek.
425. **Zocher, Hans**, Dr. phil., Prof., unbekannt verzogen.
426. **Zückert, Richard**, Dr.-Ing., Bergingenieur, **Budweis** (Č. S. R.),  
Gerstenerstr. 319.
427. **Zürich**, Mineralog. Inst. der Techn. Hochschule Sonneggstr. 5.

---

(\* bezeichnet lebenslängliche, (G.) im Gründungsjahr eingetretene Mitglieder.)

---

**Änderungen der Anschrift** und Fehler in diesem Verzeichnis wolle man dem Schriftführer, Herrn Dozent Dr. **E. Tröger, Dresden-A. 24**, Bismarckplatz, Mineralog. Institut d. Techn. Hochschule, **sofort** mitteilen.

---

### **Zahlungen** bitten wir zu richten:

An den **Schatzmeister** der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft:  
Herrn Dr. **R. Thost, Berlin W 35**, Koester Ufer 17

oder

An die **Deutsche Mineralogische Gesellschaft, Berlin W 35**,  
**Postscheckkonto** Berlin NW 7 Nr. 112678

oder

**Bankkonto** Nr. 2227/52 bei der Dresdner Bank, Depositen-  
kasse 52, Berlin W 9, Potsdamer Str. 20.

An den **Schatzmeister** wolle man auch alle Anfragen über  
Preis und Bezug von **älteren Jahrgängen der „Fortschritte“**  
richten.

---

Die Ämter der Gesellschaft sind folgendermaßen besetzt:

Vorsitzender: Prof. Dr. *F. K. Drescher-Kaden*, Berlin-Charlottenburg.

Ständiger Sekretär und Stellvertreter des Vorsitzenden:

Prof. Dr. *P. Ramdohr*, Berlin.

Schatzmeister: Dr. *R. Thost*, Berlin.

Schriftführer: Dozent Dr. *E. Tröger*, Dresden.

Schriftleiter der „Fortschritte“: Prof. Dr. *Carl W. Correns*, Rostock.

Der Vorstandsrat besteht zur Zeit aus den Herren:

Prof. Dr. *Carl W. Correns*, Rostock.

Prof. Dr. *W. Eitel*, Berlin-Dahlem.

Prof. Dr. *Hans Himmel*, Heidelberg.

Geheimer Hofrat Prof. Dr. *G. Linck*, Jena.

Prof. Dr. *H. Rose*, Hamburg.

Prof. Dr. *K. Spangenberg*, Breslau.

Prof. Dr. *H. Steinmetz*, München.

Dem wissenschaftlichen Beirat gehören zur Zeit an die Herren:

Prof. Dr. *P. Niggli*, Zürich.

Prof. Dr. *V. M. Goldschmidt*, Oslo.

Prof. Dr. *A. Himmelbauer*, Wien.